

Einfluß der Porenstruktur und
Dotierung auf die katalytische Wirkung
von Oxyden

von

ELFRIEDE HANTKE

5849/60

Berichterstatter: Prof. Dr. G.-M. Schwab

Tag der mündl. Prüfung: 27. 1. 1960

Inhaltsverzeichnis

- I. Einleitung und Problemstellung
- II. Theorie der Oberflächenbestimmung mittels Gasadsorption
- III. Bestimmung des mittleren Porenradius
- IV. Experimenteller Teil
 - 1. Beschreibung der BET-Apparatur
 - 2. Aufnahme der Adsorptionsisotherme
 - 3. Auswertung der Meßgrößen
 - 4. Beschreibung der Apparatur zur Messung der Aktivierungsenergien
 - 5. Herstellung der Katalysatoren
- V. Die Ergebnisse
- VI. Diskussion der Ergebnisse
 - 1. Teilchenbewegung in den Poren
 - 2. Quantitative Berechnung des Diffusionseffektes
 - a) Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit für die halbe Pore
 - b) Abhängigkeit der Aktivierungsenergie vom Porenradius
 - 3. Die Thetaregel
 - 4. Die Ameisensäuredehydratisierung und Isopropylchloridzersetzung an dotiertem Aluminiumoxyd
- VII. Zusammenfassung

Meiner lieben Mutter

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. G.-M. S c h w a b,

danke ich herzlich für die Überlassung des interessanten
Themas und für die Anregungen und Ratschläge, die er mir
zu dieser Arbeit gegeben hat.

Außerdem gilt mein Dank Herrn Dr. N o l l e r, der
mir bei der Durchführung der Arbeit unermüdlich mit Rat
und Hilfe zur Seite stand.

I. Einleitung und Problemstellung

Heterogene katalytische Reaktionen sind topochemische Reaktionen; sie spielen sich an der Phasengrenze ab. Ein solcher Vorgang an der Phasengrenze läßt sich in 5 verschiedene Prozesse aufteilen: Diffusion der Substratmolekeln zur Oberfläche des Katalysators, Adsorption, Reaktion, Desorption und Diffusion von der Oberfläche weg. Solange die Reaktionsgeschwindigkeit klein ist im Vergleich zur Diffusionsgeschwindigkeit, kann der Einfluß der Diffusion weitgehend vernachlässigt werden. Ein Problem erhebt sich jedoch dann, wenn die Katalysatorkörner sehr porös sind und die Reaktion zum Teil in den Poren stattfindet. Mit einem merklichen Einfluß der Diffusion ist in diesem Falle dann zu rechnen, wenn die Diffusionsgeschwindigkeit in den Poren kleiner wird als die Reaktionsgeschwindigkeit. Ist nämlich die Diffusion in den engen Poren in der Nachlieferung der Substratmolekeln nicht schnell genug, so tritt eine Porenverarmung ein, d.h. die Konzentration in der Gasphase wird größer als im porösen Innern. Je nach den Geschwindigkeitsverhältnissen der beiden konkurrierenden Vorgänge dringt die Reaktion tief in die Poren ein oder nutzt nur randnahe Schichten des Porengefüges aus.

Da es sich bei den meisten technischen Katalysatoren nicht um kompakte Substanzen handelt, sondern um ein poröses Material mit großer innerer Oberfläche, die nur dann vollständig ausgenutzt werden kann, wenn die Konzentration im porösen Innern praktisch dieselbe ist wie in der Gasphase, spielt die Porenverarmung nicht nur in Ausnahmefällen eine Rolle. Sie beeinflusst nämlich nicht nur die Reaktionsgeschwindigkeit, sondern auch die Aktivierungsenergie und die Reaktionsordnung. Die Kenntnis des Porengefüges eines Katalysators hat sich daher als äußerst wichtig erwiesen.

Bereits im Jahre 1936 brachten G.-M. SCHWAB und ZORN¹⁾ den ersten experimentellen Nachweis über den Einfluß der Diffusion in porösen Katalysatoren auf deren katalytische Wirkung. Sie stellten bei der Äthylenhydrierung an Nickel-Skelett-Kontakten eine Erniedrigung der Aktivierungsenergie und den verzögernden Einfluß von Fremdgasen fest. Sie deuteten diese Erscheinung durch Diffusionseffekte und prägten für dieses Gebiet den Begriff "Diffusionskinetik".

J. ZELDOWITSCH²⁾ wies darauf hin, daß die Aktivierungsenergie der diffusionsgehemmten Reaktion nur etwa halb so groß ist wie die der ungehemmten Reaktion.

Von theoretischer Seite her wurde die Frage nach dem Zusammenwirken von Porendiffusion und Reaktion eingehend durch E.W. THIELE³⁾ und G. DAMKÖHLER⁴⁾ behandelt. Weitere theoretische Beiträge lieferten anschließend C. WAGNER⁵⁾ und A. WHEELER⁶⁾.

Die wesentlichen Aussagen der von den genannten Autoren entwickelten Theorie über die Katalyse im Diffusionsgebiet sind bis heute jedoch nur spärlich experimentell fundiert. Das mag wohl in erster Linie daran liegen, daß es außerordentlich schwierig ist, stofflich identische Katalysatoren mit den gewünschten Porendimensionen herzustellen.

E. WICKE⁷⁾, C. PETERS und R. KRABETZ³⁴⁾, C. BOOKHOVEN und W. HOOGSCHAGEN³⁵⁾, G. RIENÄCKER und G. HORN³⁶⁾ sowie H. NOLLER und A. HÄSSLER⁸⁾ konnten neuerdings zeigen, daß bei Reaktionen, bei denen die Geschwindigkeit nicht allein durch die Geschwindigkeit der Reaktion an der Oberfläche des Katalysators bestimmt wird, sondern durch den Transport der Molekeln an diese Oberfläche, die experimentelle Aktivierungsenergie bis etwa auf die Hälfte der wahren und noch weiter absinken kann.

G. I. TSCHUPAROW und Mitarbeiter⁹⁾ haben die Schwefeldioxyd-oxydation an auf Silikagel verschiedener Porosität aufgetragenen Vanadinoxydkatalysatoren gemessen und unterhalb 430° eine scheinbare Aktivierungsenergie von 46 kcal, oberhalb 430° eine scheinbare Aktivierungsenergie von 21,5 kcal gefunden. Es ist durchaus

möglich, daß der Effekt der Porenausschaltung hier vorgelegen haben könnte.

Eine Erhöhung der Aktivität bei Vergrößerung der Porosität haben auch J. ADADUROW und O.W. GERNET¹⁰⁾ bei der SO_2 -Oxydation an Bariumoxyd enthaltenden Cr_2O_3 - SnO_2 -Kontakten gefunden.

A.A. BALANDIN¹¹⁾ stellte bei der Dehydrierung von Cyclohexan an Chromoxyd fest, daß die Reaktion an frisch gefälltem Chromoxyd eine Aktivierungsenergie von 21 kcal, an geglühtem eine solche von 40,7 kcal erfordert. Es ist nicht ausgeschlossen, daß auch in diesem Falle die Porenverarmung eine Rolle spielte, da, wie später noch gezeigt werden soll, eine Vergrößerung des Porenradius mit einer Zunahme der Aktivierungsenergie verbunden ist.

Unsere Aufgabe war es nun, zunächst Katalysatoren verschiedenen Porengefüges herzustellen, deren Oberfläche und mittleren Porenradius zu bestimmen und schließlich die von der Theorie geforderten Diffusionseinflüsse zu untersuchen, d.h. festzustellen, wie sich die Aktivierungsenergie bezüglich ein und derselben Reaktion an diesen Katalysatoren ändert. Als Modellreaktion diente die Abspaltung von Chlorwasserstoff aus Isopropylchlorid an Silikagelen, Titandioxyden und Nickelpulvern verschiedener Porosität.

Neben dem Einfluß der Diffusion wurde noch der Einfluß der Dotierung auf die Aktivierungsenergie an Aluminiumoxyden untersucht, die mit Li_2O und TiO_2 dotiert waren. Als Testreaktionen dienten die Ameisensäuredehydratisierung und die Abspaltung von Chlorwasserstoff aus Isopropylchlorid an den genannten Katalysatoren.

II. Theorie der Oberflächenbestimmung mittels Gasadsorption

Die von BRUNAUER, EMMETT und TELLER entwickelte Bestimmungsmethode für die Oberfläche poröser Katalysatoren beruht auf der Adsorption gasförmiger Substanzen.

Wichtig bei dieser BET-Methode ist, daß die Bedingungen so gewählt werden, daß sich die Gase in der Nähe ihres Kondensationspunktes befinden und daß sie an der Oberfläche der Substanz physikalisch, nicht aber chemisch, adsorbiert werden, da die chemische Adsorption nicht reversibel ist.

Eine der ersten Adsorptionsgleichungen, die sowohl für die chemische als auch für die physikalische Adsorption anwendbar ist, wurde von I. LANGMUIR¹³⁾ aufgrund einer kinetischen Vorstellung abgeleitet. Eine etwas später von VOILMER nach einer thermodynamischen Methode entwickelte Gleichung brachte ein gleichartiges Ergebnis. Die LANGMUIRSche Isotherme gilt für die Bildung einer monomolekularen Schicht und unter der Voraussetzung, daß die Oberfläche an allen Stellen die gleichen Eigenschaften hat. Die zwischenmolekularen Kräfte innerhalb der Adsorptionsschicht sind vernachlässigt. Die Gleichung lautet:

$$v = \frac{v_m bp}{1 + bp} \quad (1)$$

v = adsorbierte Gasmenge

v_m = Gasmenge, die zur monomolekularen Bedeckung nötig ist.

b = Quotient aus zwei Geschwindigkeitskonstanten, Adsorptionskoeffizient

Die praktische Isotherme ist im allgemeinen jedoch nicht die LANGMUIR-Isotherme, weil die Oberfläche nicht homogen ist, und weil bei tiefen Temperaturen und höheren Drucken auf der monomolekularen Schicht noch weitere Schichten angelegt werden. Da die Kräfte zwischen der Oberfläche und den adsorbierten Molekülen nicht viel stärker sind als die Kräfte zwischen

den Molekülen einer Flüssigkeit, ist es wahrscheinlich, daß, noch ehe die ganze Oberfläche bedeckt ist, an einigen Stellen Türmchen von adsorbierten Molekülen wachsen; von einer idealen monomolekularen Bedeckung kann daher keine Rede sein. Man kann aber die für die monomolekulare Bedeckung nötige Gasmenge ungefähr aus dem Verlauf der Adsorptionsisothermen abschätzen, indem man den Punkt B bestimmt, an dem die



Abb. 1 Adsorptionsisotherme

Belegung dieselbe ist wie bei einer unimolekularen Schicht. Man erhält die Adsorptionsisotherme, indem man das adsorbierte Gasvolumen in cm^3 gegen den relativen Druck p/p_0 aufträgt, wobei p den herrschenden Druck und p_0 den Sättigungsdruck bedeutet.

Bei höheren Drucken tritt Kappillarkondensation ein. Der Verlauf einer Adsorptionsisotherme vom Druck p bis zum Sättigungsdruck p_0 hängt vom Adsorptiv, der Art und Größe der Oberfläche und dem Porengefüge ab.

BRUNAUER, EMMETT und TELLER¹⁵⁾ haben für die multimolekulare Adsorption eine Gleichung entwickelt, die im wesentlichen eine Verallgemeinerung der Überlegungen LANGMUIRS darstellt. Sie setzten voraus:

1. Die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen einer Adsorptionsschicht sind zu vernachlässigen.
2. Noch ehe die ganze Oberfläche vollständig bedeckt ist, können an einigen Stellen Türmchen von adsorbierten Molekülen wachsen, d.h. jede Molekel in der ersten Schicht ist ein möglicher Platz zur Adsorption einer Molekel in der zweiten Schicht.
3. Die Adsorptionswärmen der zweiten Schicht und der folgen-

den Schichten sind gleich und mit der Kondensationswärme des Adsorptivs identisch.

Für n adsorbierte Schichten gilt die BET-Gleichung in der allgemeinen Form:

$$v = \frac{v_m \cdot c \cdot x}{1 - x} \cdot \frac{1 - (n+1)x^n + nx^{n+1}}{1 + (c-1)x - cx^{n+1}} \quad (2)$$

v = adsorbierte Menge

v_m = Zahl der Molekeln, welche die Oberfläche gerade vollständig bedecken

n = Zahl der Schichten, $x = p/p_0$

$$c = e^{\frac{E_A - E_K}{RT}}, \text{ wobei } E_A = \text{Adsorptionsenergie} \\ E_K = \text{Kondensationsenergie}$$

Die Gleichung (2) geht für $n = 1$ in die LANGMUIR-Isotherme über, für $n \rightarrow \infty$ gilt:

$$v = \frac{v_m \cdot c \cdot p}{(p_0 - p) [1 + (c - 1) p/p_0]} \quad (3)$$

Zur Ermittlung von v_m wird Gleichung (3) umgeformt gemäß:

$$\frac{p}{v(p_0 - p)} = \frac{1}{v_m \cdot c} + \frac{c - 1}{v_m \cdot c} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (3a)$$

Oder:

$$\frac{p}{v(p_0 - p)} = a + b \cdot p/p_0 \quad (3b)$$

Im Gebiet kleiner Drücke ($0,05 < p/p_0 < 0,35$) liefert das $p/v(p_0 - p) - p/p_0$ - Diagramm eine Gerade, deren Ordinaten-

abschnitt $a = 1/v_m c$ und deren Neigung $b = \frac{c-1}{v_m \cdot c}$ darstellt. Daraus ergibt sich die für die unimolekulare Bedeckung benötigte Gasmenge:

$$v_m = \frac{1}{a + b}$$

Multipliziert man nun noch die zur vollständigen monomolekularen Bedeckung benötigte Menge Adsorptiv v_m mit dem Oberflächenbedarf eines cm^3 Stickstoffs unter Normalbedingungen, so erhält man den Teil der Oberfläche, welcher der Stickstoffadsorption zugänglich ist.

Unter der Voraussetzung, daß das Adsorptiv dem Zustand einer flüssigen Phase am nächsten kommt, läßt sich der Oberflächenbedarf eines Moleküls nach folgender Formel¹⁶⁾ berechnen:

$$\sigma = 4 \cdot 0,866 \left[\frac{M}{4\sqrt{2} N_a \cdot d_{fl.}} \right]^{2/3} \quad (4)$$

M = Molekulargewicht

N_a = Avogadro'sche Zahl

$d_{fl.}$ = Dichte des verflüssigten Adsorptivs

Für Stickstoff errechnet man hieraus einen Flächenbedarf von $16,2 \text{ \AA}^2$ pro Molekül¹⁷⁾. Einem cm^3 Stickstoff unter Normalbedingungen entspricht demnach eine Oberfläche von $4,36 \text{ m}^2$.

Das Volumen der bei einem Adsorptionsstoß adsorbierten Gasmenge ergab sich unter Berücksichtigung der Apparaturdimensionen aus der folgenden Gleichung:

$$\varphi = \frac{273,2}{760 \cdot G} \left(\frac{p_a(36,9 + v_B + \Delta v_1) + p'94,7 - p(131,6 + v_B + \Delta v_2)}{T_R} - \frac{(p - p')(56,6 - v_w)}{T_N} \right) \quad (5)$$

T_R = Raumtemperatur
 T_N = Temperatur des flüssigen Stickstoffs
 p_a = Anfangsdruck
 V_B = Volumen in der Kugelbürette
 $V = 0,708 (55,55 - p)$
 G = Gewicht des Adsorbens

Näheres über Gleichung (5) wird auf Seite 12 gesagt.

Das gesamte beim Druck p adsorbierte Gasvolumen erhält man, wenn man das bei dem jeweiligen Druck adsorbierte Gasvolumen zu dem bereits adsorbierten Gasvolumen v' hinzuzählt:

$$v = \varphi + v'$$

Das bedeutet, daß ein anfangs gemachter Fehler durch alle weiteren Resultate mitläuft.

III. Bestimmung des mittleren Porenradius

Sobald Transportvorgänge die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen, kommt es nicht nur auf die Oberfläche des Kontaktes an, dann ist vielmehr die Kenntnis der Größe des Porenradius von größter Wichtigkeit, da dieser, wie wir noch sehen werden, bei der Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit in den Poren eine Rolle spielt.

Während man die gesamte der Stickstoffadsorption zugängliche Oberfläche pro Gramm Adsorbens aus dem Anfangsteil der Isotherme gemäß der Gleichung von BRUNAUER, EMMETT und TELLER erhält, ist es zur Bestimmung des mittleren Porenradius erforderlich, die gesamte Adsorptionsisotherme von niederen Drucken ($p/p_0 = 0,05$) bis zum Sättigungsdruck aufzunehmen. Der Punkt, an dem alle Poren mit flüssigem Stickstoff gefüllt sind, ergibt sich aus dem Schnittpunkt von Adsorptions- und Desorptionsisotherme (Abb. 6). Der Adsorptionszweig ist nicht im Gleichgewicht, weil Übersättigung erforderlich ist, um die

Poren mit Flüssigkeit zu füllen. Den Desorptionszweig, der höher liegt als der Adsorptionszweig, erhält man, wenn man den Druck langsam erniedrigt. Das bis etwa zum relativen Druck 1 adsorbierte Volumen flüssigen Stickstoffs entspricht dem gesamten Porenvolumen.

Unter der Voraussetzung ideal zylinderförmiger Poren und der Annahme, daß praktisch die gesamte Oberfläche in den Poren lokalisiert ist, ergibt sich für den mittleren Porenradius:

$$r = \frac{2\bar{\sigma}r^2 L_g}{2\bar{\sigma}r L_g} = \frac{2 V_g}{S_g}$$

wenn die Oberfläche pro Gramm Adsorbens $2\bar{\sigma}r \cdot L_g$, das Porenvolumen pro Gramm $V_g = \bar{\sigma}r^2 L_g$ und L_g die Porenlänge pro Gramm ist.

IV. Experimenteller Teil

1. Beschreibung der BET-Apparatur

Eine Apparatur zur Messung der Volumina adsorbierter Gase ist in den Arbeiten von E.H. RIES¹⁸⁾, W. FRANKENBURG¹⁹⁾, H. MARHENKEL²⁰⁾ und W. KÖHLER²¹⁾ eingehend dargestellt. Entsprechend der Abb. 2 soll die Apparatur hier kurz beschrieben werden:

Das aus einer Ölpumpe, einer dreistufigen kombinierten Hg-Dampfstrahlpumpe und Hg-Diffusionspumpe bestehende Pumpenaggregat erreichte ein Endvakuum von etwa $0,2 \cdot 10^{-6}$ Torr. Das Vakuum wurde mit dem McLeod-Manometer M_1 gemessen. Die Pumpen waren über eine Tiefkühlfalle mit der übrigen Apparatur verbunden.

Das U-Rohr-Manometer M_2 mit der Spiegelskala diente zur Ablesung des Gasdruckes in der Adsorptionsanordnung.

Das Hg-Niveau in der aus sechs durch ein enges Glasrohr miteinander verbundenen Glaskugeln bestehenden Kugelbürette, die zum Schutz gegen Temperaturschwankungen mit einem Glasmantel umgeben war, konnte durch Außenluftdruck oder Vorvakuum im

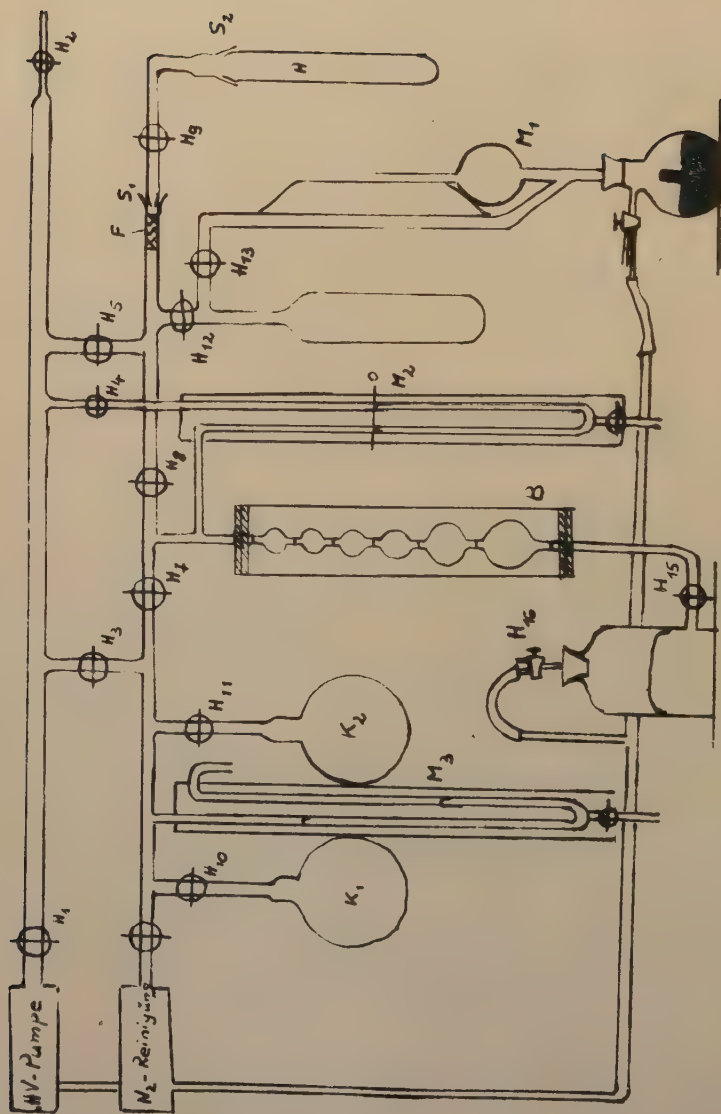


Abb. 2 Skizze der Apparatur

Hg-Niveaugefäß auf die gewünschte Höhe gebracht werden. Das Küken des Hg-Absperrhahnes H_{15} war mit zwei parallelen Rillen versehen, um das Hahnfett vom Hg fernzuhalten.

Oberhalb des Schliffes S_1 war im Rohr eine Goldfolie eingebracht, um das Eindringen von Hg-Dämpfen in das Adsorptionsgefäß A zu verhindern.

Um kurzzeitige Temperaturschwankungen zu vermeiden, waren die Rohrleitungen zwischen den Hähnen H_7 , H_5 , H_9 und H_{12} mit Asbestschnur umwickelt.

Die Stickstoffreinigungsanlage

Der zu reinigende Stickstoff wurde einer Bombe (Linde) entnommen, durch einen Blasenähler (zur Kontrolle des N_2 -Stromes) und durch einen Manostaten (zur Vermeidung von Überdrücken) geleitet. Als Sperrflüssigkeit wurde Paraffinöl verwendet. Dann passierte der N_2 -Strom einen Tonerde-Gel-Trockenturm und zur Beseitigung organischer Verunreinigungen einen Aktivkohleturm. Die Entfernung des im Stickstoff noch vorhandenen Sauerstoffs erfolgte im Kupferturm von MEYER-RÖNGE²²). Es folgte eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure, um etwaige Spuren von Wasser und Ammoniak zu beseitigen und schließlich noch ein Tonerde-Gel-Trockenturm sowie eine Tiefkühlfalle mit flüssigem Stickstoff zur Restreinigung.

Der so gereinigte Stickstoff gelangte aus einer Tiefkühlfalle über eine Glasrohrleitung in die je 7,5 Liter fassenden Vorratskolben K_1 und K_2 . Der Gasdruck in dem jeweils benutzten Kolben konnte an dem U-Rohr-Manometer M_3 abgelesen werden.

2. Aufnahme der Adsorptionsisotherme

Die Adsorptionsisotherme wurde bei $-195,8^\circ\text{C}$ mit Stickstoff als Adsorptiv aufgenommen.

Die Proben wurden lose in ein Quarzgefäß eingewogen und dann bei Zimmertemperatur bis zu einem Druck von mindestens $5 \cdot 10^{-6}$

Torr entgast. Nach dem Entgasen wurde das Gefäß langsam bis zu einer bestimmten Marke in ein Dewar-Gefäß mit flüssigem Stickstoff getaucht. Aus K wurde nun Stickstoff in das Ausgangsvolumen V_1 gelassen und p_a abgelesen.

V_1 ist durch folgende Begrenzungen definiert: H_7 , H_8 , oberste Burettenmarke und Nullmarke 0 des Manometers M_2 .

Nach dem Öffnen des Hahnes H_8 stellte sich nach etwa 30 Minuten der Druck p in V_2 ein. Das Endvolumen V_2 ist durch die Begrenzungen H_5 , H_7 , H_{12} , oberste Kugelburettenmarke und Nullmarke 0 des Manometers gegeben.

Dann wurde H_8 wieder geschlossen, erneut Stickstoff in V_1 eingelassen, der Druck p_a abgelesen, H_8 wieder geöffnet, der neue Druck p in V_2 abgelesen u.s.w. Das Verfahren wurde bis zum Erreichen des relativen Druckes $p/p_0 = 1$ wiederholt.

Zur Aufnahme der Desorptionsisotherme wurde der Druck langsam erniedrigt.

Während der ganzen Meßreihe war darauf zu achten, daß die Zimmertemperatur möglichst konstant blieb. Das war nur begrenzt durchführbar, jedoch schwankte die Zimmertemperatur nicht mehr als um $\pm 1,5^\circ\text{C}$.

3. Auswertung der Meßgrößen

Der nach dem Öffnen des Hahnes H_8 beobachtete Druckabfall von p_a auf p hatte drei Ursachen:

Ausdehnung des Gases von $V_1 + V_B$ auf $V_2 + V_B - V_w$

Abkühlung des Gases in V_a

Adsorption des Gases an der Probe.

V_B = Volumen in der Kugelburette

V_w = wahres Volumen (Gerüstvolumen) des eingefüllten Adsorbens

V_a = Volumen des auf $-195,8^\circ\text{C}$ abgekühlten Adsorptionsgefäßes A

Vor dem Öffnen von H_8 setzte sich die gesamte Menge Gas

wie folgt zusammen:

1. Die sich auf T_R befindende Gasmenge in $V_1 + V_B$.
2. Die sich auf T_R befindende Restgasmenge vom vorangegangenen Adsorptionsstoß in $V_2 - V_1 - V_a$.
3. Die sich auf T_N befindende Restgasmenge vom vorangegangenen Adsorptionsstoß in $V_a - V_w$.

Nach dem Einstellen des Adsorptionsgleichgewichtes setzte sich die gleiche Gesamtmenge Gas folgendermaßen zusammen:

4. Die sich auf T_R befindende Gasmenge in $V_2 + V_B - V_a$.
5. Die sich auf T_N befindende Gasmenge in $V_a - V_w$.
6. Die zusätzlich adsorbierte Gasmenge μ .

Aus diesen Überlegungen ergibt sich die schematische Gleichung:

$$1. + 2. + 3. = 4. + 5. + 6.$$

oder in den eigentlichen Ausdrücken:

$$\frac{p_a(V_1 + V_B + \Delta V_1)}{RT_R} + \frac{p'(V_2 - V_a - V_1)}{RT_R} + \frac{p'(V_a - V_w)}{RT_N} =$$

$$\frac{p(V_2 + V_B - V_a + \Delta V_2)}{RT_R} + \frac{p(V_a - V_w)}{RT_N} + \mu$$

Das Volumen des zusätzlich adsorbierten Gases pro Gramm Adsorbens unter Normalbedingungen war demnach:

$$\varphi = \frac{273,2}{760 \cdot G} \left[\frac{p_a(V_1 + V_B + \Delta V_1) + p'(V_2 - V_a - V_1) - p(V_2 + V_B - V_a + \Delta V_2)}{T_R} - \frac{(p - p')(V_a - V_w)}{T_N} \right]$$

G = Gewicht des Adsorbens

p = Gleichgewichtsdruck, der sich bei geöffnetem H_2 einstellt.

p' = Gleichgewichtsdruck des vorangegangenen Adsorptionsstoßes.

ΔV_1 bzw. ΔV_2 = Volumen im Manometer M_2 , das bei einer Druckänderung noch zu $V_{1(2)}$ und V_B hinzugezählt werden muß, da sich das Quecksilber in M_2 verschiebt.

Die jeweiligen p- und v-Werte wurden in die Gleichung (3b) eingesetzt und aus dem $p/v(p_0-p)-p/p_0$ -Diagramm der Wert für v_m ermittelt.

Aus dem bis zum Sättigungsdruck adsorbierten Volumen Stickstoff ergab sich gemäß $r = \frac{2}{S} \frac{V_g}{g}$ der mittlere Porenradius.

4. Beschreibung der Apparatur zur Messung der Aktivierungsenergie

Die zur Ermittlung der Aktivierungsenergie verwandte Apparatur ist in Abb. 3 schematisch dargestellt. Sie ist eine Weiterentwicklung der SCHWABSchen Kreislaufapparatur²³⁾²⁴⁾.

Der Katalysator befindet sich an der Stelle K in einem etwa 2 cm weiten, horizontalen Reaktionsrohr R, das mit einer Wicklung aus Chromnickeldraht geheizt wird und zum Schutz gegen Wärmeabstrahlung von einem mit Asbest ausgekleideten aufklappbarem Blechzylinder umgeben ist. Diese Anordnung ermöglicht es, den Katalysator während der Messungen auf möglichst konstanter Temperatur zu halten und vermeidet eine allzu große Trägheit des "Ofens" bei einer Temperaturänderung.

Zur Temperaturmessung diente ein Nickel-Chrom-Nickel-Thermoelement, das in einer dünnen Glasröhre, an die ein Schliffverschluß angeschmolzen ist, so in das Reaktionsrohr eingeführt wird, daß man die Temperatur direkt am Katalysator mißt.

Das Substrat wird durch den elektrischen Dosierer D

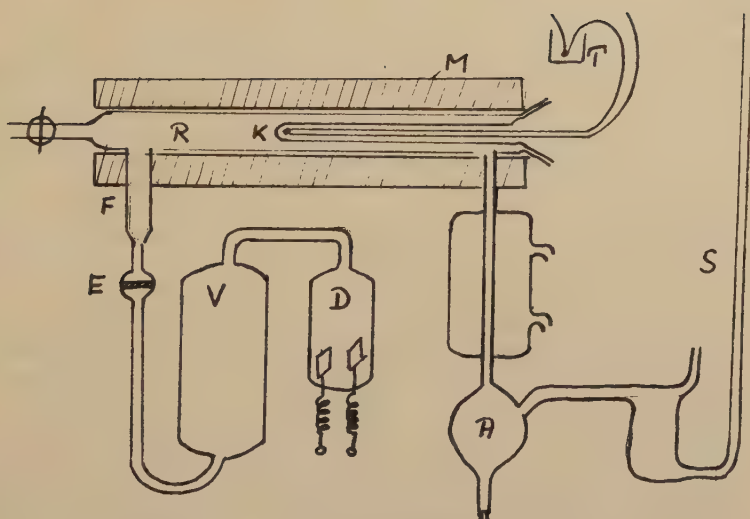


Abb. 3 Apparatur zur Messung der Aktivierungsenergie

(Knallgaselektrolyse) aus dem Vorratsgefäß V in den Reaktionsraum gedrückt, wo es verdampft und über dem Katalysator z.T. zersetzt wird. Während sich die flüssigen Anteile im Kühler kondensieren und in das Auffanggefäß A tropfen, gelangen die gasförmigen Anteile in den Strömungsmesser S, wo mittels einer geeigneten Kapillare ein Staudruck erzeugt wird. Die Steighöhe im Strömungsmesser ist der ausströmenden Menge und damit der Reaktionsgeschwindigkeit proportional. Als Druckflüssigkeit wurde ein mit HCl und Olefin gesättigtes Alkylhalogenid verwendet.

Um die während einer Reaktion durch Siedeverzüge verursachten Druckschwankungen am Strömungsmesser auszugleichen, wurde vor dem Einlaß in das Rohr das Stocksche Ventil E eingebaut, das die Flüssigkeit nur von unten nach oben durchtreten läßt. Ein an der Stelle F eingeführter Glaswollepfropfen gewährleistet durch langsames Hochsaugen der Flüssigkeit ein gleichmäßiges Verdampfen derselben. Der Flüssigkeitsspiegel bleibt immer

unter der Einmündung des Rohres F in das Rohr R.

Der Vorteil der elektrischen Dosierung liegt vor allem darin, daß man die Substratzufuhr durch Änderung der Stromstärke ganz beliebig variieren kann. In der Regel wurde etwa 1 cm³ Flüssigkeit innerhalb von 5 Minuten zugeführt.

Durchführung der Messung

Der Katalysator wurde in einer Schicht von 0,4 cm Tiefe und 0,3 cm Breite in ein 4 cm langes Keramikscheffchen gefüllt und dieses in das Reaktionsrohr geschoben. Das Reaktionsrohr wurde auf die Reaktionstemperatur gebracht und der elektrische Dosierer in Gang gesetzt. Sobald sich ein stationärer Zustand eingestellt hatte, wurde bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit aus dem Temperaturkoeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeit durch Ablesen der Steighöhe am Strömungsmesser und der Temperatur am Millivoltmeter die Aktivierungsenergie bestimmt.

Zur Auswertung der Meßergebnisse wurde die ARRHENIUSsche Gleichung in ihrer logarithmierten Form verwendet:

$$\log k_{\text{ex}} = \log A - \frac{q \cdot 0,4343}{RT}$$

A = Häufigkeitsfaktor

q = Aktivierungsenergie

R = Allgemeine Gaskonstante

Durch Auftragen von $\log k_{\text{ex}}$ (k_{ex} prop. h) gegen die reziproke Temperatur erhält man eine Gerade, aus deren Neigung man q berechnen kann und deren Ordinatenabschnitt $\log A$ darstellt.

5. Herstellung der Katalysatoren

Als Katalysatoren wurden Silikagele der Sorte engporig und mittelporig verwendet, ungetempertes und bei 800° getem-

pertes Titandioxyd sowie bei 400°, 500° und 600°C getemperte Nickelpulver.

Ferner wurde versucht, nach einer Vorschrift von B. IMELIK³⁰⁾ durch Zugabe von 30%-iger Formalinlösung zu verschiedenen konzentrierten Silikatlösungen Silikagele verschiedener Porosität herzustellen. Diese Methode hatte insofern nicht den erwarteten Erfolg, als die Porenradien der auf diese Weise gewonnenen Substanzen auch nur zwischen 20 und 50 Å variierten. Es erwies sich als außerordentlich schwierig, den Porenradius ein und derselben Substanz innerhalb eines weiten Bereiches (20 - 500 Å) zu variieren. Offenbar liegt das daran, daß bei der Herstellung poröser Katalysatoren durch eine chemische Fällungsreaktion eine ganze Reihe von Faktoren eine Rolle spielt, z. B. die Natur der Ausgangsstoffe, die Fällungstemperatur, die Wasserstoffionenkonzentration der Lösung, die Geschwindigkeit der Fällung und die Fällungsrichtung (ob Fällungsmittel zur Salzlösung oder umgekehrt). Für den Einfluß der Fällungsgeschwindigkeit und der Konzentration gilt nach I.M. KOLTHOFF und CH. ROSENBLUM³¹⁾, daß der Niederschlag umso oberflächenreicher wird, je höher die Anfangskonzentration ist und je schneller die Fällung durchgeführt wird. Schließlich ist noch die Tatsache zu beachten, daß frisch gefällte Niederschläge sehr rasch unter der Fällungsflüssigkeit umkristallisieren³²⁾ und damit ihre Oberfläche wesentlich verkleinern, d.h. ihre Poren vergrößern, sodaß man möglichst schnell abfiltrieren muß.

Die Dotierung von Al_2O_3 mit Li_2O und TiO_2 wurde unter Berücksichtigung der Platzwechseltemperatur bei 800° bzw. 1050°C durchgeführt.

V. Die Ergebnisse

Die experimentellen Ergebnisse, d.h. die Aktivierungsenergien, Oberflächen und mittleren Porenradien, sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Die Abbildungen 11 bis 15 stellen die aus

der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten ermittelten ARRHENIUS-Geraden dar. Die Abb. 6 bis 10 zeigen die mit Stickstoff als Adsorbens bei der Temperatur des flüssigen N_2 aufgenommenen Adsorptionsisothermen. Zur Ermittlung des Schnittpunktes von Adsorptions- und Desorptionsisotherme genügte die Bestimmung des oberen Astes der Desorptionsisotherme.

Aus den in den Abb. 4 und 5 aufgezeichneten BET-Geraden wurde jeweils der Ordinatenabschnitt a und die Steigung b entnommen und mit diesen Werten v_m und S_g ausgerechnet (Tabelle 2). Die Variablen für die BET-Diagramme sind aus Tabelle 1 zu entnehmen.

Die Werte der an Silikagelen, Titandioxyden und Nickelpulvern gemessenen Aktivierungsenergien zeigen eine deutliche Abhängigkeit von der Größe des jeweiligen mittleren Porenradius des Katalysators. Sieht man von der Theorie der aktiven Zentren, die noch vor einigen Jahren bei der Deutung katalytischer Erscheinungen eine große Rolle spielte, heute jedoch schon mehrfach angezweifelt wird, ab, so kann obiger Befund kaum anders erklärt werden als durch die Annahme, daß die katalytische Wirksamkeit dieser Kontakte durch Diffusionseffekte in den Poren beeinflußt wird.

Da festgestellt wurde, daß sich der mittlere Porenradius bei der Dotierung nicht wesentlich ändert (Tabelle 3), konnte die katalytische Aktivität der mit Li_2O und TiO_2 dotierten Aluminiumoxyde ohne Berücksichtigung irgendwelcher Diffusionseinflüsse allein in Abhängigkeit von der elektronischen Fehlordnungskonzentration untersucht werden.

Der Befund, daß die Aktivierungsenergie der Ameisensäuredehydratisierung an Al_2O_3 unabhängig von der Dotierung ist, die Abspaltung von HCl aus Isopropylchlorid jedoch eine Abhängigkeit von der Elektronenkonzentration des Katalysators zeigt, war nicht von vornherein zu erwarten. Er soll an einer anderen Stelle diskutiert werden.

Tabelle 1

p	φ	v	$p_0 - p$	$p/v(p_0 - p)$	p/p_0
<u>Silikagel, engporig</u>					
27,5	84,9	84,9	695,5	$0,466 \cdot 10^{-3}$	0,038
77,0	22,94	107,84	646	$1,105 \cdot 10^{-3}$	0,109
112,3	10,34	118,18	610,7	$1,556 \cdot 10^{-3}$	0,155
150,5	10,73	128,91	572,5	$2,04 \cdot 10^{-3}$	0,208
234,1	24,65	153,56	488,9	$3,118 \cdot 10^{-3}$	0,323
<u>Silikagel, mittelporig</u>					
105,8	89,2	89,2	619,2	$1,92 \cdot 10^{-3}$	0,146
141,2	7,44	96,64	583,8	$2,53 \cdot 10^{-3}$	0,195
176,7	8,37	105	548,3	$3,06 \cdot 10^{-3}$	0,244
217,5	11,15	116,16	507,5	$3,68 \cdot 10^{-3}$	0,30
268,7	14,57	130,73	456,3	$4,47 \cdot 10^{-3}$	0,371
<u>TiO₂, ungetempert</u>					
49,3	1,90	1,90	665,7	$3,88 \cdot 10^{-2}$	0,069
107,9	0,29	2,19	607,1	$8,09 \cdot 10^{-2}$	0,151
156,5	0,13	2,33	558,5	$12,04 \cdot 10^{-2}$	0,219
222,6	0,22	2,54	492,4	$17,77 \cdot 10^{-2}$	0,311
<u>TiO₂, bei 800° getempert</u>					
28,8	1,27	1,27	694,2	$0,324 \cdot 10^{-1}$	0,04
101,9	0,28	1,55	621,1	$1,06 \cdot 10^{-1}$	0,141
155,6	0,134	1,68	567,4	$1,634 \cdot 10^{-1}$	0,215
184	0,119	1,8	539,0	$1,9 \cdot 10^{-1}$	0,255
216,7	0,116	1,91	506,3	$2,24 \cdot 10^{-1}$	0,301
274,7	0,132	2,05	448,3	$2,998 \cdot 10^{-1}$	0,38
<u>Gel A</u>					
124,1	48,6	48,6	597,9	$0,428 \cdot 10^{-2}$	0,172
210,6	8,02	56,6	511,4	$0,73 \cdot 10^{-2}$	0,291
251,8	3,0	59,6	470,2	$0,895 \cdot 10^{-2}$	0,348
283,8	2,64	62,3	438,2	$1,38 \cdot 10^{-2}$	0,393

p	φ	v	$p_0 - p$	$p/v(p_0 - p)$	p/p_0
<u>Gel C</u>					
39,8	73,6	73,6	679,2	$0,798 \cdot 10^{-3}$	0,055
94	12,4	86,0	625,0	$1,75 \cdot 10^{-3}$	0,131
136,6	8,76	94,8	582,4	$2,47 \cdot 10^{-3}$	0,19
171,0	8,0	102,8	548,0	$3,08 \cdot 10^{-3}$	0,238
212,0	6,2	109,0	507,0	$3,82 \cdot 10^{-3}$	0,295

Al₂O₃, bei 1050° getempert

76,6	4,77	4,77	643,9	$2,67 \cdot 10^{-2}$	0,106
167,2	0,92	5,68	553,3	$5,38 \cdot 10^{-2}$	0,232
217,1	0,65	6,34	503,4	$6,83 \cdot 10^{-2}$	0,301
272,0	0,542	6,88	448,5	$8,84 \cdot 10^{-2}$	0,376

Al₂O₃ + 2% TiO₂, bei 1050° getempert

68,8	3,66	3,66	650,2	$2,88 \cdot 10^{-2}$	0,095
154,8	0,878	4,54	564,2	$6,07 \cdot 10^{-2}$	0,215
229,4	0,849	5,38	489,6	$8,72 \cdot 10^{-2}$	0,318
254,4	0,302	5,69	464,6	$9,7 \cdot 10^{-2}$	0,354

Al₂O₃, bei 800° getempert

22,5	22,0	22,0	708,5	$1,44 \cdot 10^{-3}$	0,038
90,2	6,7	28,7	640,8	$4,82 \cdot 10^{-3}$	0,123
151,3	6,78	35,48	579,7	$7,38 \cdot 10^{-3}$	0,207
204,6	3,69	39,17	526,4	$9,95 \cdot 10^{-3}$	0,280

Al₂O₃ + 5% Li₂O, bei 800° getempert

86,7	22,5	22,5	641,3	$0,601 \cdot 10^{-2}$	0,119
159,3	4,41	26,91	568,7	$1,045 \cdot 10^{-2}$	0,219
205,4	2,43	29,34	522,6	$1,34 \cdot 10^{-2}$	0,282
249,6	3,12	32,46	478,4	$1,61 \cdot 10^{-2}$	0,342

Al₂O₃ + 5% TiO₂, bei 800° getempert

42,8	20,2	20,2	671,7	$3,16 \cdot 10^{-3}$	0,059
118,4	9,7	29,9	596,1	$6,65 \cdot 10^{-3}$	0,166
202	6,66	36,6	512,5	$10,8 \cdot 10^{-3}$	0,283
239,4	2,47	39,03	475,1	$12,9 \cdot 10^{-3}$	0,335

Tabelle 2

	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>a + b</u>	<u>S_g (m²/g)</u>
○ Silikagel engporig	0,00011	0,0093	0,00941	464
⊙ Silikagel mittelporig	0,00026	0,0126	0,01286	346
△ TiO ₂ ungetempert	0,001	0,542	0,543	8
△ TiO ₂ bei 800°C getempert	0,02	0,75	0,77	5,7
* Gel A	0,0004	0,0254	0,0258	169
+ Gel C	0,00012	0,0129	0,01302	346
▽ Al ₂ O ₃ (1050°)	0,006	0,196	0,202	21,5
▲ Al ₂ O ₃ + 2% TiO ₂ (1050°)	0,004	0,276	0,28	15,6
□ Al ₂ O ₃ (800°)	0,0003	0,0354	0,0357	122
■ Al ₂ O ₃ + 5% Li ₂ O (800°)	0,0006	0,0467	0,0473	92,5
● Al ₂ O ₃ + 5% TiO ₂ (800°)	0,001	0,0377	0,0387	113

Die Symbole der Punkte beziehen sich auf Abb. 4 und 5.

Abb. 4 BET-Diagramme

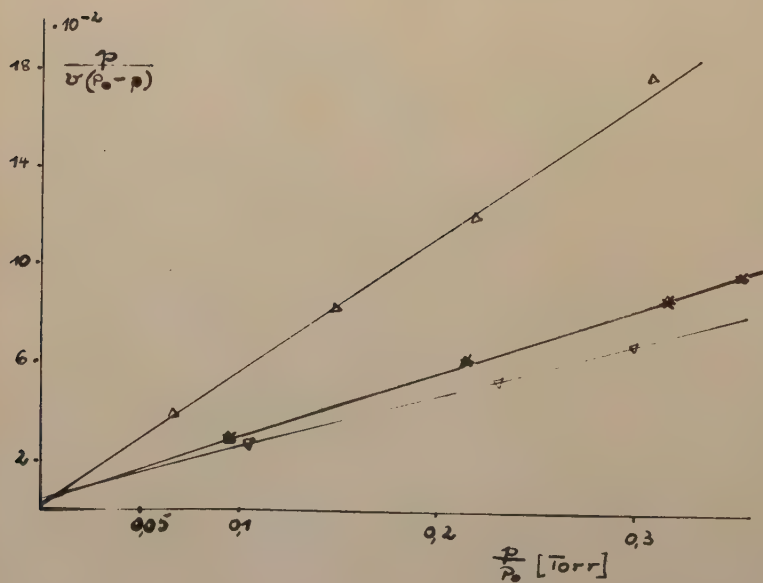
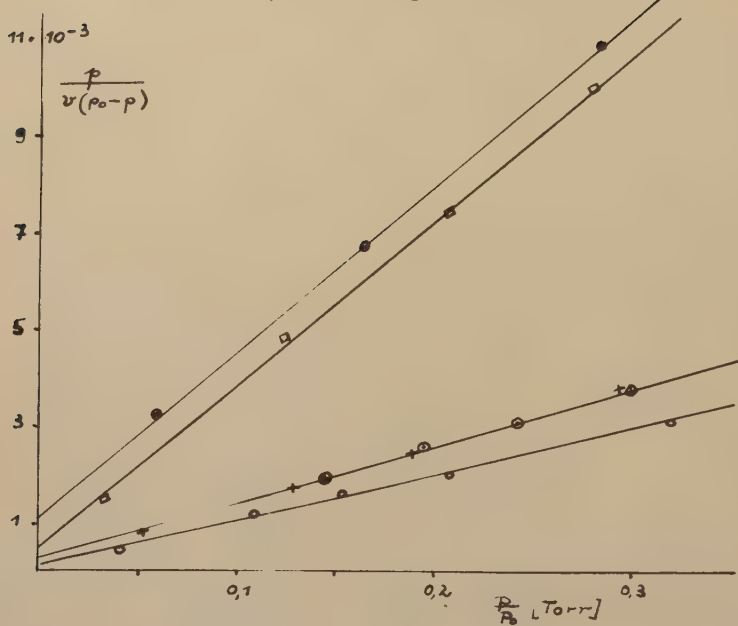


Abb. 5 BET-Diagramme

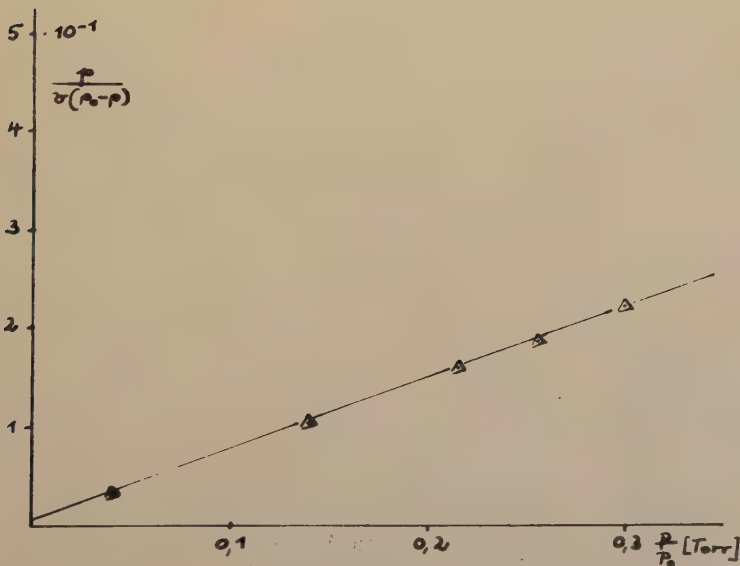
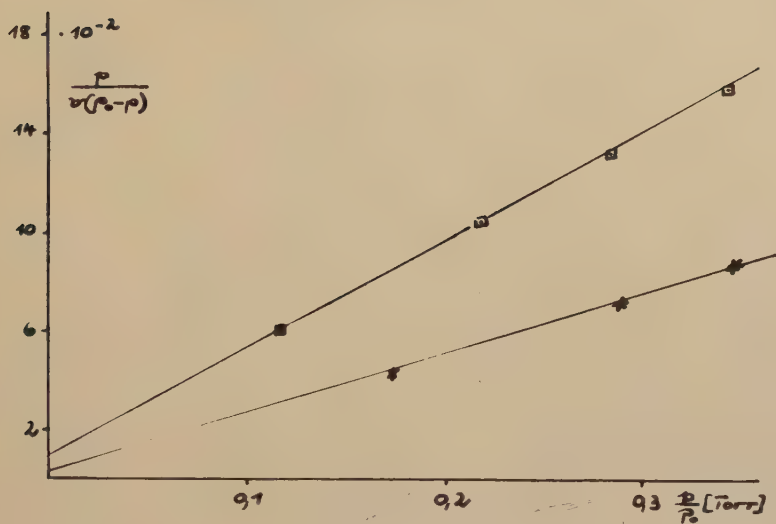


Tabelle 3

Abhängigkeit der Aktivierungsenergie vom
Porenradius und der Dotierung

<u>Katalysator</u>	<u>Substrat</u>	<u>q(kcal/Mol)</u>	<u>S_g(m²/g)</u>	<u>r(A)</u>
Silikagel mittelporig	Isopropylchlorid	26	346	41
Silikagel engporig	"	21	464	22
TiO ₂ ungetempert	"	20,5	8	35
TiO ₂ bei 800° getempert	"	24	5,7	45
Gel A	"	14,7	169	55
Gel C	"	15	346	25
Nickel, bei 400° getempert	Ameisensäure	14	} Oberfläche zu klein, an der BET-Apparatur nicht meßbar	
Nickel, bei 500° getempert	"	16,7		
Nickel, bei 600° getempert	"	22		
Al ₂ O ₃ (800°)	Isopropylchl.	18	122	19
Al ₂ O ₃ + 5% Li ₂ O	"	15,7	92	24,5
Al ₂ O ₃ + 5% TiO ₂	"	29	113	19
Al ₂ O ₃ bei 1050° getemp.	Ameisensäure	19,7	21,5	29
Al ₂ O ₃ + 1% TiO ₂	"	20,7	15,6	31,4
Al ₂ O ₃ + 2% TiO ₂	"	19,2		
Al ₂ O ₃ + 3% Li ₂ O	"	19,2		
Al ₂ O ₃ + 5% Li ₂ O	"	19,1		

Abb. 6 Adsorptions- u. Desorptionsisothermen

x Silikagel, mittelporig

• Silikagel, engporig

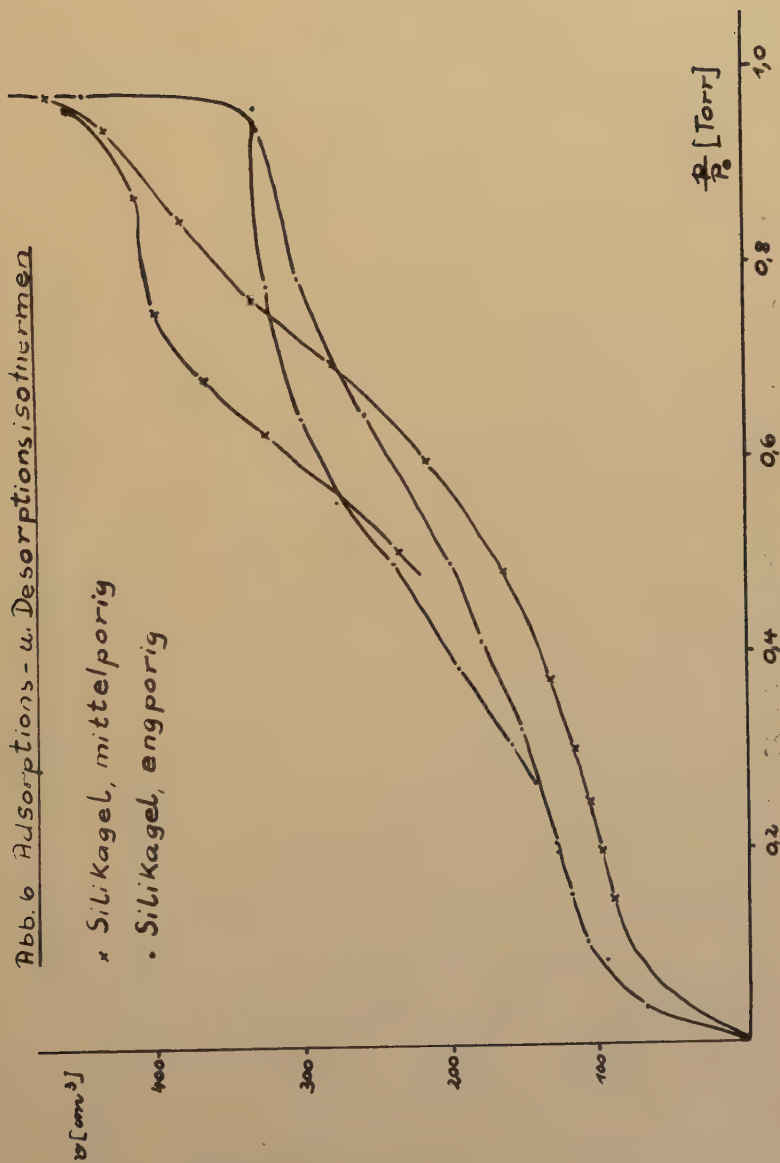


Abb. 7 Adsorptions- u. Desorptionsisothermen

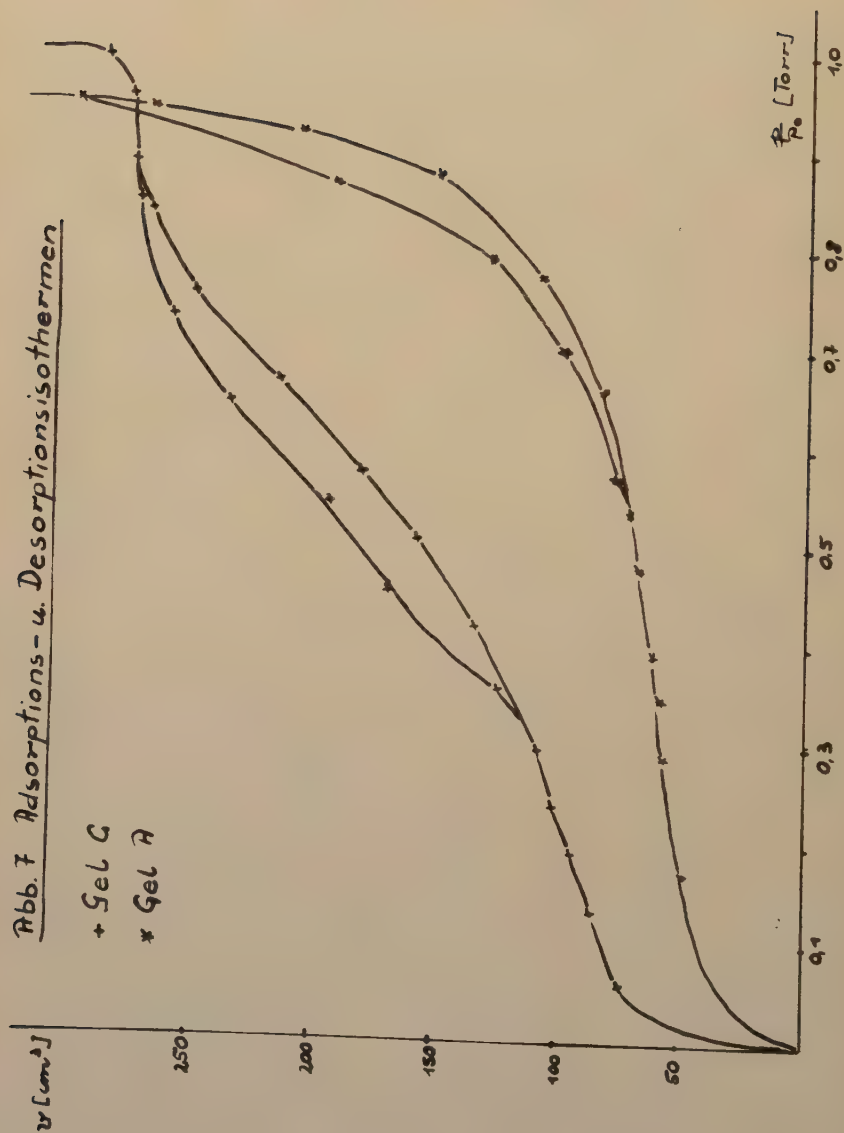


Abb. 8 Adsorptions- u. Desorptionsisothermen

v [cm³]

x TiO₂, bei 800° getempert

• TiO₂, ungetempert

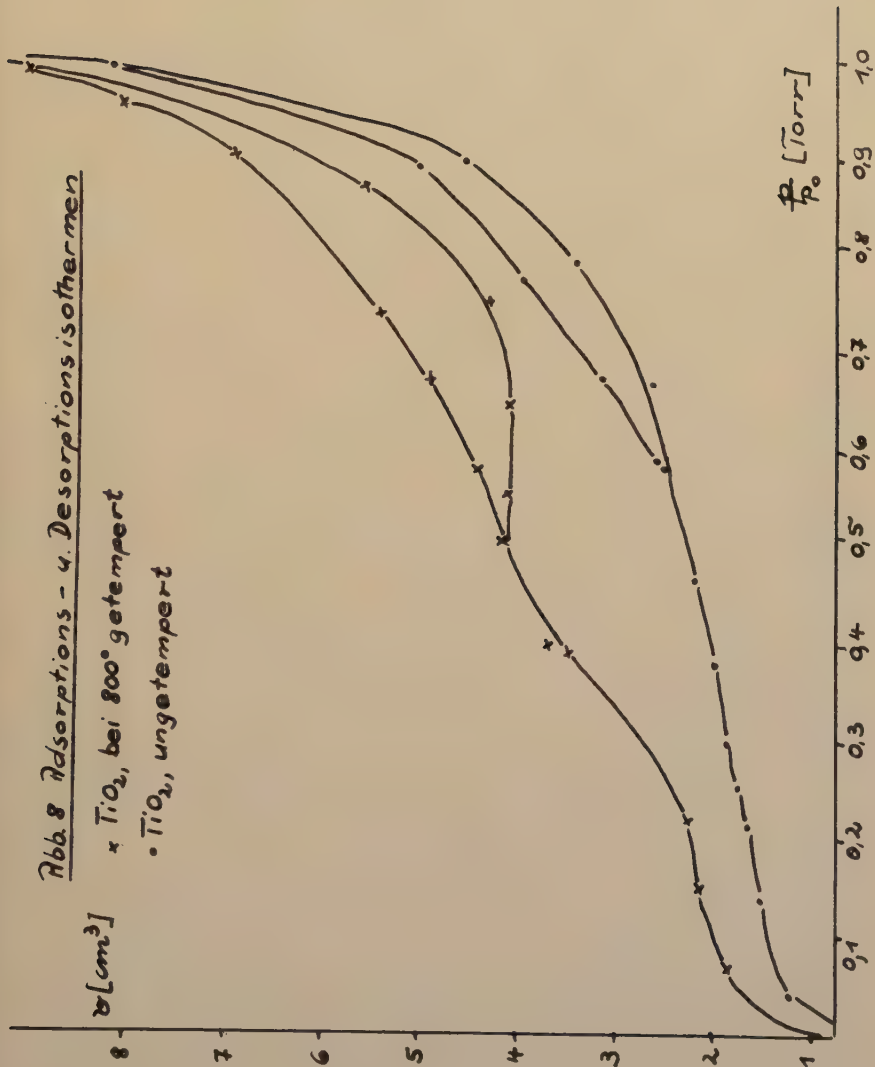


Abb. 9 Adsorptionsisothermen

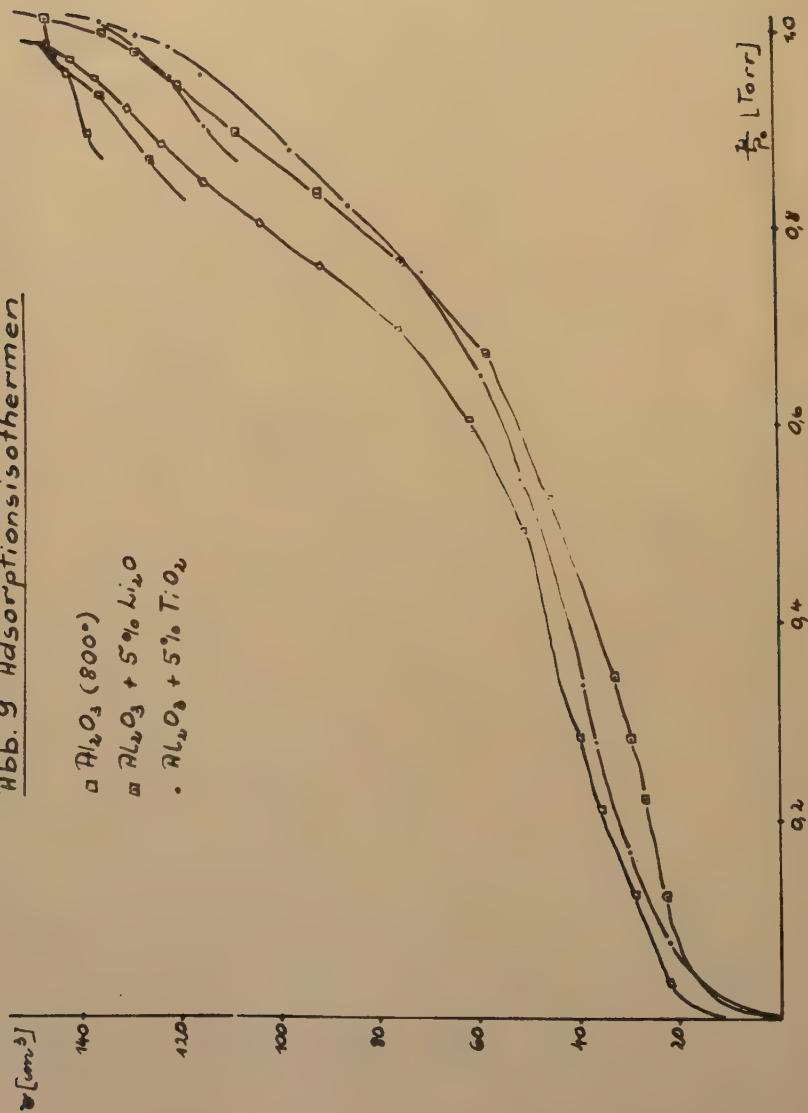


Abb. 10 Adsorptionsisothermen

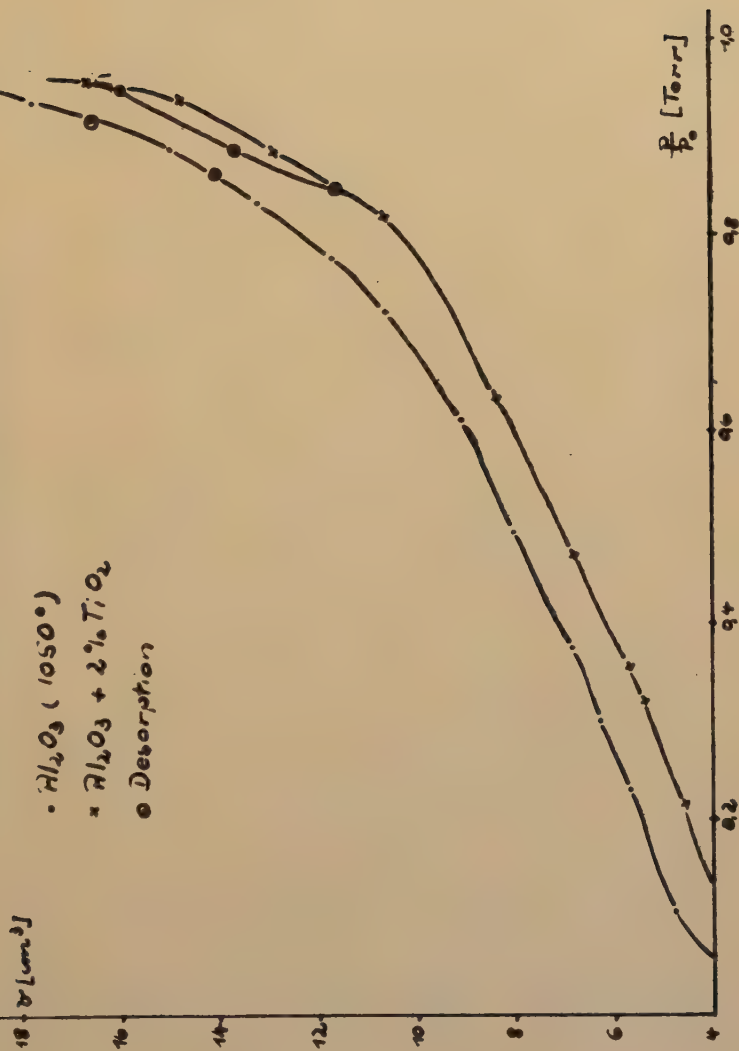


Abb. 11 Arrhenius - Geraden

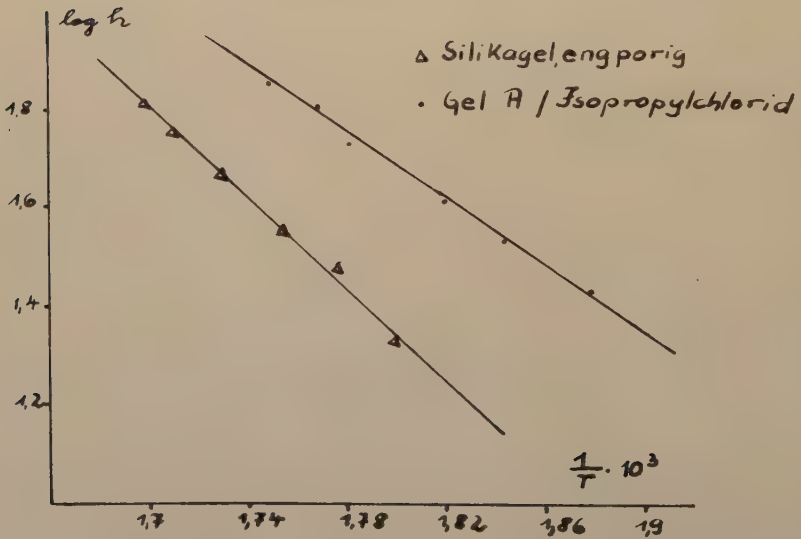
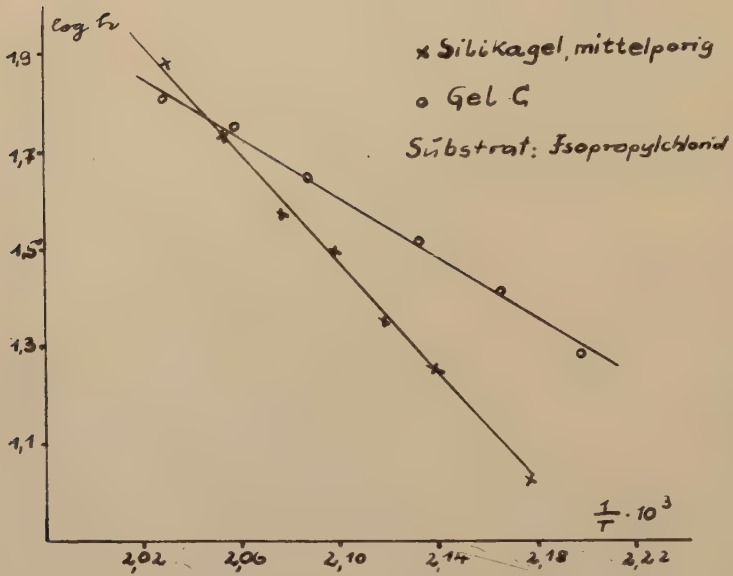


Abb. 12 Arrhenius-Geraden

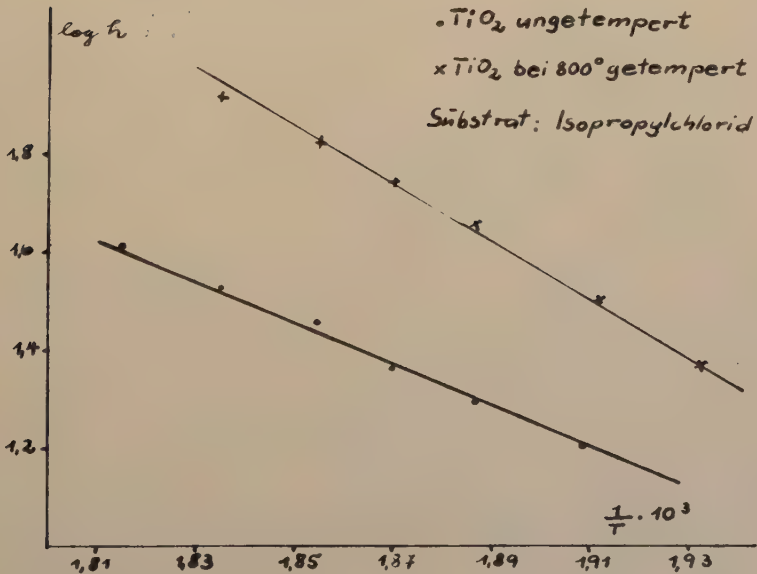
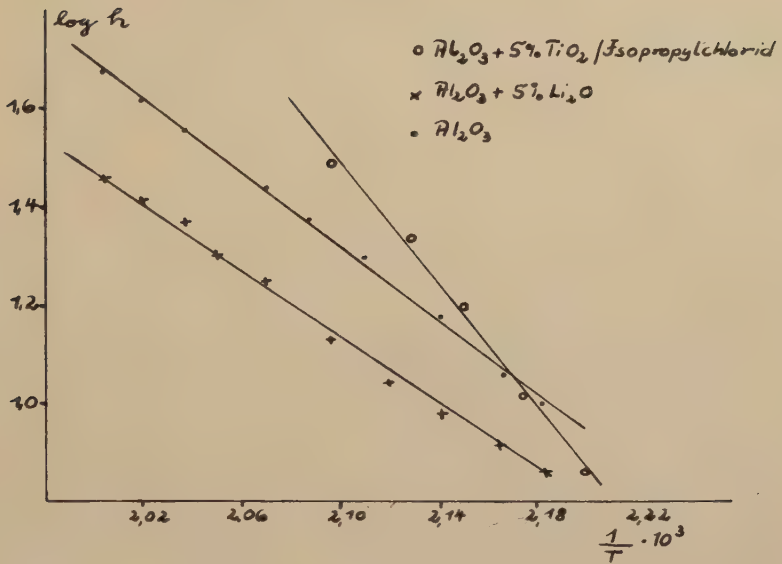


Abb. 13 Arrhenius - Geraden

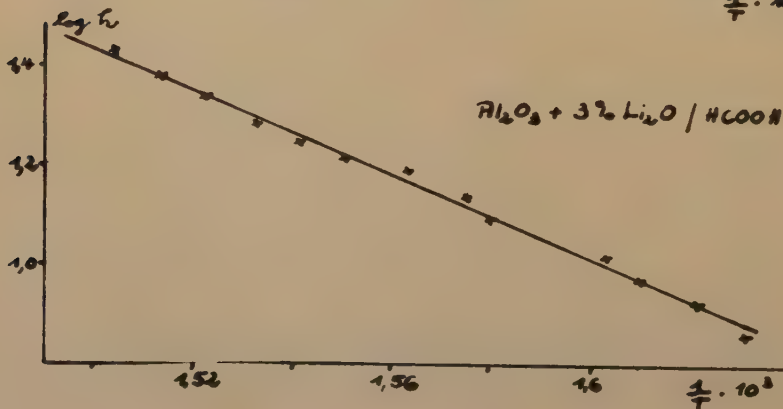
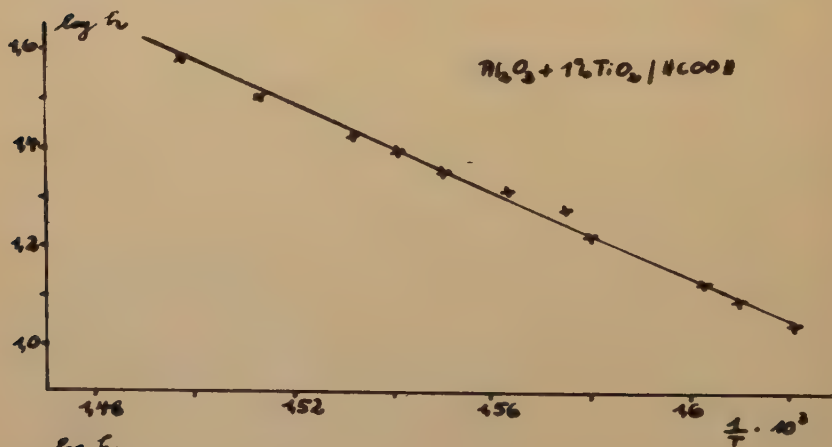
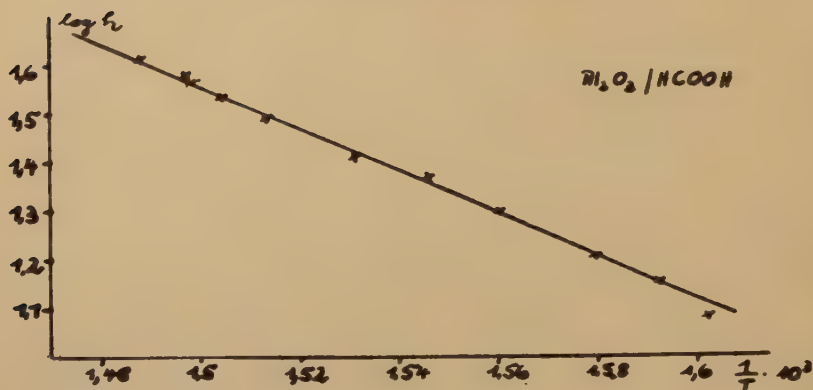


Abb. 14 Arrhenius-Geraden

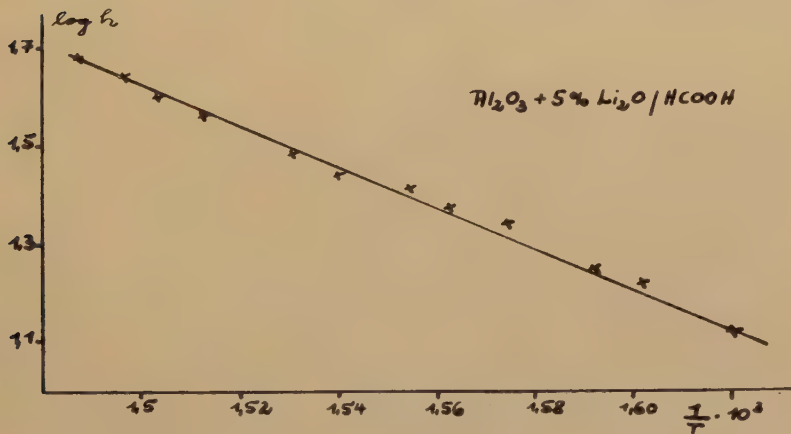
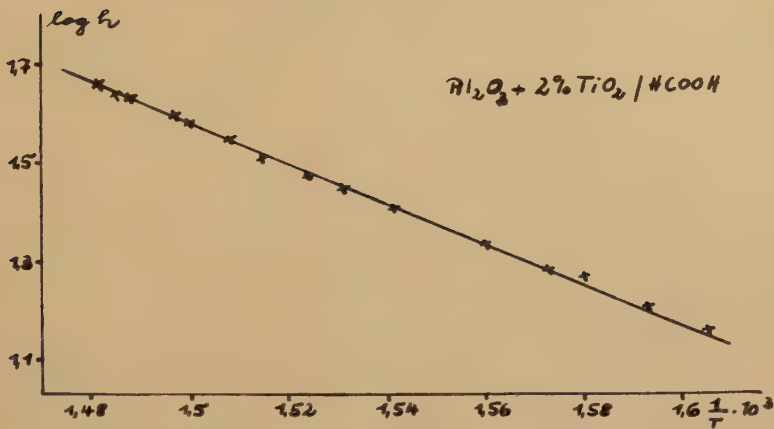
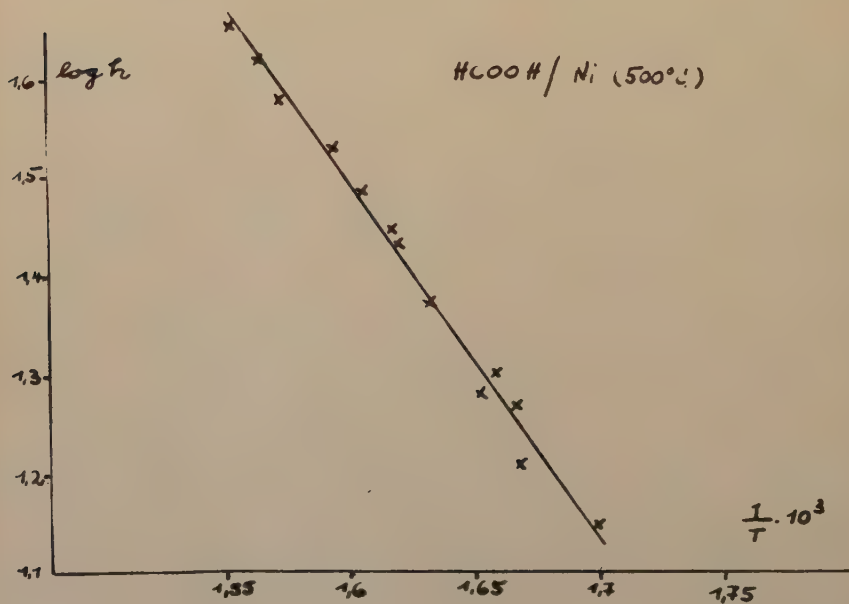
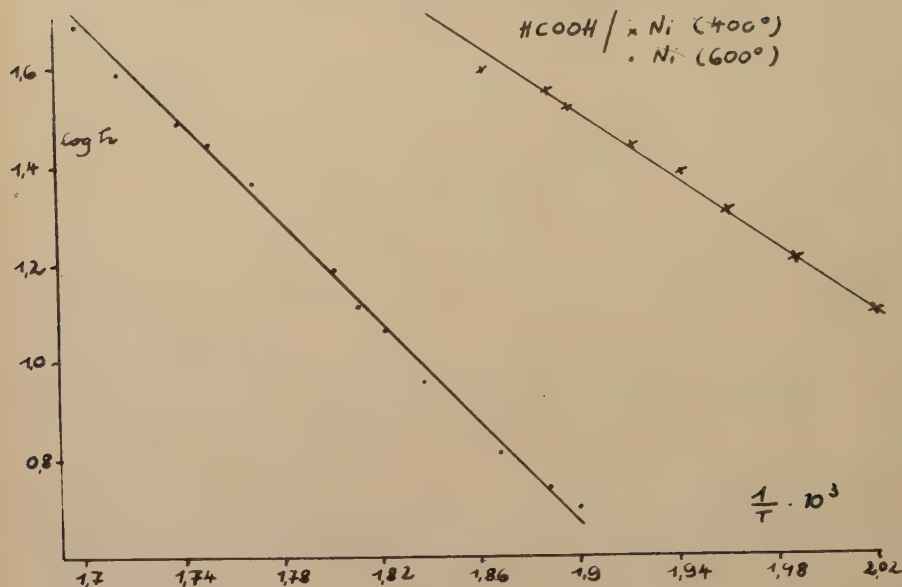


Abb. 15 Arrhenius-Geraden



VI. Diskussion der Ergebnisse

1. Teilchenbewegung in den Poren

Die experimentellen Ergebnisse lassen sich mit Hilfe der Theorie über die Katalyse im Diffusionsgebiet deuten.

Die Diffusion stellt einen Prozeß dar, bei welchem die Moleküle von Stellen hoher Konzentration zu Stellen geringerer Konzentration wandern. Man unterscheidet zwei Arten von Diffusion: die Raumdiffusion und die Knudsen-Diffusion. Ist der Porenradius größer als 10^{-5} cm, dann ist die mittlere freie Weglänge der Moleküle kleiner als der Porenradius und ein Molekül wird, ehe es mit der Porenwand zusammenstößt, sehr häufig mit anderen Molekülen zusammenstoßen. Man bezeichnet diese Art der Diffusion als Raumdiffusion.

Die Knudsen-Diffusion hingegen findet man in sehr engen Poren, in denen die mittlere freie Weglänge der Moleküle größer ist als der Porenradius. In diesem Falle fliegt das Molekül von Wand zu Wand, ohne auf seinem Flug auf ein anderes Molekül zu treffen; es stößt demnach mit der Wand viel häufiger zusammen als mit anderen Molekülen.

Die Diffusionsverhältnisse in engen und weiten Poren sind in den Abb. 16 und 17 dargestellt.



Abb. 16 Knudsen-Diffusion

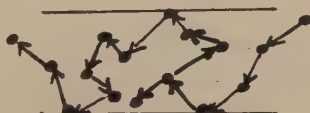


Abb. 17 Raumdiffusion

Um bei einer Porenweite von 10^{-6} cm normale Diffusion zu erzeugen, müßte der Gasdruck etwa 10 Atm. betragen. Da die mittleren Porenradien der verwendeten Katalysatoren alle kleiner als 10^{-6} cm waren, dürfte es sich in unserem Falle wohl ausschließlich um Knudsen-Diffusion handeln.

Herrscht in einer zylinderförmigen engen Pore an der Stelle x die Konzentration c und an der Stelle $x + dx$ die Konzentration $c + dc$, so ist nach dem 1. FICKschen Gesetz die in der Zeit dt durch den Querschnitt πr^2 strömende Molzahl dn gegeben durch:

$$\frac{dn}{dt} = - \pi r^2 D \frac{dc}{dx} \quad (6)$$

Diese Gleichung sagt aus, daß im Falle der Knudsen-Diffusion die Diffusionsgeschwindigkeit dem Konzentrationsgefälle und der 3. Potenz des Porenradius proportional ist.

Der Diffusionskoeffizient D gibt die Zahl der unter den Einheitsbedingungen diffundierenden Teilchen an. Er hat die Dimension cm^2/sec und liegt bei Gasen in der Größenordnung von $0,01 \text{ cm}^2/\text{sec}$ für Poren, deren Radius etwa $10 \text{ \AA}$ und $10 \text{ cm}^2/\text{sec}$ für Poren, deren Radius $10\,000 \text{ \AA}$ beträgt. Er ergibt sich aus der Gleichung:

$$D = 2/3 \cdot r \sqrt{\frac{8 \cdot k_B T}{\pi \cdot m}}$$

k_B = Boltzmann-Konstante

m = Molekülmasse

r = Porenradius

Es erhebt sich nun die Frage, wie die Geschwindigkeit der Diffusion in den Poren den Reaktionsablauf an einem porösen Katalysator beeinflusst.

Je nachdem, ob es sich um einen aktiven oder inaktiven Katalysator handelt, unterscheidet man zwei Grenzfälle:

Bei einem inaktiven Katalysator haben die Substratmolekeln Zeit, bis tief in das Poreninnere einzudringen; sie müssen sehr oft mit der Porenwand zusammenstoßen, ehe sie reagieren. Daher kommt es, daß im stationären Zustand die Poren fast ausschließlich mit Substratmolekeln gefüllt sind und das Konzentrationsgefälle entlang der Pore nur gering ist. (Abb. 18)

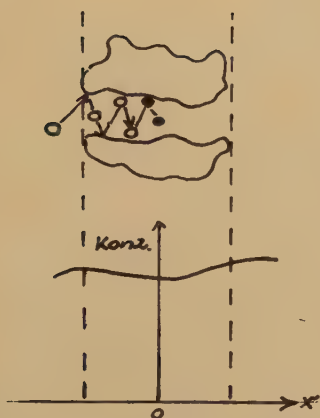


Abb. 18

Diffusion in einer inaktiven Pore

○ = Substrat, ● = Produkt

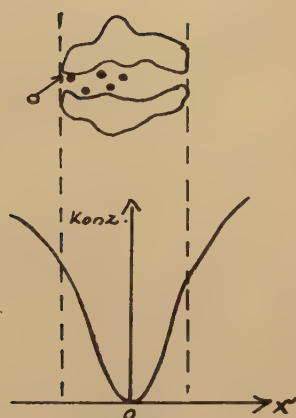


Abb. 19

Diffusion in einer aktiven Pore

Bei einem aktiven Katalysator liegen die Verhältnisse anders. Hier haben die Substratmoleküle keine Gelegenheit, tief in die Poren einzudringen; sie stoßen nur einige Male mit der Porenwand zusammen, dann reagieren sie, d.h. die Reaktion spielt sich in erster Linie an der Porenmündung ab. Da demnach die Diffusionsgeschwindigkeit wesentlich langsamer ist als die Reaktionsgeschwindigkeit, muß die Konzentration der Substratmoleküle entlang der Pore von außen nach innen absinken, und je größer dieses Konzentrationsgefälle ist, desto größer ist die sg. Porenverarmung. Im stationären Zustand ist das Porennere vorwiegend mit Reaktionsprodukten gefüllt. Abb. 19

2. Quantitative Behandlung des Diffusionseffektes

Die Beobachtung der Aktivierungswärme einer Reaktion und ihrer evtl. Änderung erlaubt noch keine eindeutige Entscheidung darüber, ob man sich im Gebiet der Porenverarmung befindet.

det oder nicht. Wann und unter welchen Bedingungen man in das Porenverarmungsgebiet gelangt, soll im folgenden unter Berücksichtigung einer von WHEELER⁶⁾ zuletzt dargestellten Theorie gezeigt werden.

Sobald in einem porösen Katalysator die Diffusionsgeschwindigkeit kleiner wird als die Reaktionsgeschwindigkeit, tritt in den Poren eine Substratverarmung ein, d.h. die Konzentration des Substrates sinkt in den Poren von außen nach innen ab. Um den Bruchteil der für die Reaktion verfügbaren Oberfläche zu berechnen, muß man die Konzentrationsverteilung in der Pore kennen. Eine theoretische Behandlung des Diffusionseffektes erfordert natürlich vereinfachende Annahmen über das Porengefüge und die Reaktionsbedingungen. Das den folgenden Rechnungen zugrunde gelegte Katalysatormodell entspricht dem Schema der Abb. 20.

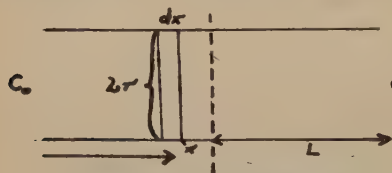


Abb. 20 Porenschema

Wir nehmen an, daß die Pore zylindrisch ist und durch das ganze Katalysatorkorn hindurchgeht, also zwei Öffnungen hat. Ferner denken wir uns die Pore in zwei symmetrische Hälften geteilt und

betrachten nur den Bruchteil dx der Pore, wobei x der jeweilige Abstand von der Porenöffnung sei. In der Mitte der Pore ist wegen der Symmetrie das Konzentrationsgefälle null. Das Katalysatorkorn wird von gasförmigem Substrat umspült, dessen Konzentration C_0 im Gasraum zeitlich und örtlich konstant ist. Die zuletzt genannte Bedingung war bei vorliegender Arbeit, die in einer Strömungsapparatur durchgeführt wurde, erfüllt.

Für die Diffusionsgeschwindigkeit an der Stelle x gilt nach dem 1. FICKschen Gesetz:

$$\left(\frac{dn}{dt} \right)_x = -\tau r^2 D \frac{\Delta c}{\Delta x} \quad (7)$$

Die Diffusion erfolgt in Richtung des Konzentrationsgefälles. Wenn dieses in der positiven x -Richtung liegt, ist dc/dx nega-

tiv, und da man für die hindurchtretende Menge immer ein positives Zeichen wählt, muß vor den ganzen Ausdruck das negative Zeichen gesetzt werden.

An der Stelle $x + dx$ ist die Zahl der in Richtung der positiven x -Achse hindurchtretenden Teilchen:

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)_{x+dx} = -\bar{r}r^2 D \frac{dc}{dx} - \bar{r}r^2 D \frac{d^2c}{dx^2} \quad (8)$$

Nach THIELE³⁾ gelangt man nun auf folgende Weise zu einer Aussage über die Substratverarmung in den Poren:

Die durch das Volumenelement dx hindurchtretende Menge Substrat wird durch Abreaktion an der Porenwand vermindert. Die Zahl der reagierenden Moleküle ist gleich der Differenz der in einem Volumenelement eintretenden und austretenden Menge:

(7) - (8) ergibt:

$$-d\left(\frac{dn}{dt}\right)_{\text{Diff.}} = \left(\bar{r}r^2 D \frac{d^2c}{dx^2}\right) dx \quad (9)$$

Nun ist im stationären Zustand unter der Bedingung, daß die Außenkonzentration C_0 konstant bleibt, die Anzahl der in ein Volumenelement hineindiffundierenden Moleküle gleich der Anzahl der in diesem Volumenelement reagierenden Moleküle. Es gilt also:

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)_{\text{Diff.}} = \left(\frac{dn}{dt}\right)_{\text{Rk.}}$$

$$\left(\bar{r}r^2 D \frac{d^2c}{dx^2}\right) dx = 2\bar{r}r \cdot dx \cdot k_s c$$

$$\text{Oder:} \quad r D \frac{d^2c}{dx^2} = 2 \cdot k_s c \quad (10)$$

Wie aus der folgenden Dimensionsgleichung hervorgeht, hat k_s , die spezifische Geschwindigkeitskonstante pro Oberflächeneinheit, die Dimension cm/sec:

$$\frac{\text{cm cm}^2 \text{ Mol Liter}}{\text{cm}^2 \text{ sec Liter Mol}} = \frac{\text{cm}}{\text{sec}} = k_s$$

Die Dimension cm/sec statt, wie gewohnt, cm⁻²/sec kommt deshalb heraus, weil man nicht, wie meist, die zeitliche Änderung der Konzentration, sondern die zeitliche Änderung der Molzahl berechnet.

Gleichung (10) hat die allgemeine Form:

$$\frac{d^2C}{dx^2} = B^2 C \quad (11)$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung erfolgt nach dem Ansatz:

$$C = b \cdot e^{\alpha x} \quad (12)$$

$$\frac{dC}{dx} = b \cdot e^{\alpha x} \cdot \alpha$$

$$\frac{d^2C}{dx^2} = b \cdot e^{\alpha x} \cdot \alpha^2 \quad (13)$$

Einsetzen von (13) und (12) in (11) ergibt:

$$b \cdot e^{\alpha x} \cdot \alpha^2 = B^2 \cdot b \cdot e^{\alpha x}$$

$$\alpha = \pm B$$

Die allgemeine Lösung von (11) lautet:

$$C = a_1 e^{Bx} + a_2 e^{-Bx} \quad (14)$$

Die Konstanten a₁ und a₂ errechnet man aus den Randbedingungen:

$$a) \quad \frac{dC}{dx} = 0 \text{ für } x = L$$

$$b) \quad C = C_0 \text{ für } x = 0$$

Aus der ersten Randbedingung ergibt sich:

$$a_1 \cdot e^{BL} = a_2 \cdot e^{-BL}$$

$$\frac{a_2}{a_1} = e^{2BL} = e^{2h}, \text{ wenn } BL = h \text{ ist.}$$

$$a_2 = a_1 \cdot e^{2h}$$

Unter Berücksichtigung der zweiten Randbedingung gilt:

$$C_0 = a_1 + a_2$$

$$C_0 = a_1(1 + e^{2h})$$

$$a_1 = \frac{C_0}{1 + e^{2h}} = \frac{C_0 e^{-h}}{e^h + e^{-h}}$$

$$a_2 = \frac{C_0 e^{2h}}{1 + e^{2h}} = \frac{C_0 e^h}{e^h + e^{-h}}$$

Einsetzen von a_1 und a_2 in Gleichung (14) ergibt:

$$C = \frac{C_0 e^{-h} \cdot e^{hx/L} + C_0 e^h \cdot e^{-hx/L}}{e^h + e^{-h}}$$

Die Integration liefert uns also für die Konzentrationsverteilung entlang der Pore:

$$C = C_0 \frac{e^{h(1-x/L)} + e^{-h(1-x/L)}}{e^h + e^{-h}} \quad (15)$$

Oder:
$$C = \frac{C_0 \cdot \cosh[h(1-x/L)]}{\cosh(h)}$$

a) Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit für die halbe Pore

Die Reaktionsgeschwindigkeit in der halben Pore muß gleich der Zahl der durch die Porenöffnung eindiffundierenden Molekülen sein. Das Konzentrationsgefälle an der Porenöffnung erhält man, wenn man Gleichung (15) nach x differenziert:

$$-\frac{dC}{dx} = \frac{h}{L} C_0 \cdot \frac{e^{h(1-x/L)} - e^{-h(1-x/L)}}{\cosh(h)}$$

Für $x = 0$ gilt:

$$-\frac{dC}{dx} = \frac{h}{L} C_0 \cdot \frac{\sinh(h)}{\cosh(h)}$$

$$-\frac{dC}{dx} = \frac{h}{L} C_0 \cdot \tanh(h) \quad (16)$$

Unter Berücksichtigung der Diffusionsgleichung erhält man folgenden Ausdruck für die experimentelle Geschwindigkeitskonstante pro halbe Pore:

$$k_{ex} = (\tilde{r}^2 D) \cdot C_0 \cdot \frac{h}{L} \cdot \tanh(h) \quad (17)$$

Da $h = BL$ und nach den Gleichungen (10) und (11)

$B = \sqrt{2k_s/rD}$ ist, gilt:

$$k_{ex} = (\tilde{r}^2 D) \cdot C_0 \cdot \sqrt{2k_s/rD} \cdot \tanh(\sqrt{2k_s/rD} \cdot L) \quad (18)$$

Oder umgeformt:

$$k_{ex} = (\tilde{r} C_0) \sqrt{2k_s r D} \cdot \tanh(h) \quad (19)$$

Wenn die Porenoberfläche vollständig ausgenutzt würde, dann ergäbe sich für die experimentelle Geschwindigkeitskonstante der Grenzwert von Gleichung (18) für $\sqrt{\frac{2k_s}{rD}} \cdot L \rightarrow 0$:

$$\lim k_{ex} = (2\tilde{r} L) \cdot k_s C_0 \quad (20)$$

Dividiert man Gleichung (19) durch Gleichung (20), so er-

hält man den Bruchteil der Oberfläche, der für die Reaktion zur Verfügung steht:

$$\eta = (rD/2k_s L^2) \cdot h \cdot \tanh(h)$$

Man bezeichnet das Verhältnis

$$\eta = \frac{\tanh(h)}{h} \quad (21)$$

als Nutzungsgrad, weil der Kontakt sich so benimmt, als würde nur der Bruchteil η der Oberfläche voll ausgenutzt. Der Konzentrationsabfall in den Poren hängt nur von dem Faktor h ab: Wenn nämlich die Diffusionsgeschwindigkeit im Vergleich zur Reaktionsgeschwindigkeit sehr groß ist, wenn also das ganze Poreninnere für die Reaktion verfügbar, d.h. die Konzentration der Substratmolekeln in den Poren annähernd gleich der Außenkonzentration ist, dann wird h sehr klein. Für $h < 0,2$ ist aber $\tanh(h)$ praktisch gleich h und η , die durch die Konkurrenz zwischen Reaktions- und Transportgeschwindigkeit gegebene Ausnutzbarkeit der Poren, wird gleich 1, die Ausnutzung der Poren ist vollständig.

Ist umgekehrt im Falle sehr starker Porenverarmung der Konzentrationsabfall im Innern der Poren sehr groß, dann wird auch h sehr groß und ab $h > 3$ konvergiert der $\tanh(h)$ gegen 1. Es gilt dann:

$$\eta = \frac{1}{h} \quad \text{und} \quad k_{ex} = \sqrt{r C_0} \sqrt{2k_s r D}$$

b) Die Abhängigkeit der Aktivierungsenergie vom Porenradius

Anhand der Gleichung (18) sieht man, daß die experimentelle Geschwindigkeitskonstante vom Porenradius und vom Diffusionskoeffizienten abhängt. Um nun einen Anhaltspunkt darüber zu bekommen, wie die Aktivierungsenergie vom Porenradius abhängt, müssen wir Gleichung (18) nach der Temperatur differenzieren. Wir erhalten dann einen Ausdruck für die experimentelle Aktivierungsenergie, die ja nach der ARRHENIUSschen Gleichung

mit der Geschwindigkeitskonstanten verknüpft ist gemäß:

$$\frac{d \ln k_{ex}}{dT} = \frac{q}{RT^2}$$

Nach Gleichung (18) ist

$$k_{ex} = \tilde{r} \cdot r C_0 \sqrt{2k_s r D} \cdot \tanh \sqrt{2k_s / r D} \cdot L$$

Wir logarithmieren obigen Ausdruck und differenzieren nach der Temperatur:

$$\frac{d \ln k_{ex}}{dT} = d \frac{\ln \tilde{r} C_0 + 1/2 (\ln k_s + \ln 2r + \ln D) + \ln \tanh \sqrt{\frac{2k_s}{rD}} \cdot L}{dT}$$

$$\begin{aligned} \frac{d \ln k_{ex}}{dT} = & \frac{1}{2} \left(\frac{q_k + q_D}{RT^2} \right) + \frac{1}{2} \left(\frac{r D_0 e^{-q_D/RT} \cdot 2k_0 e^{-q_k/RT} \cdot q_k / RT^2 \cdot L}{\tanh(h) \cdot \cosh^2(h) D^2 r^2 \sqrt{2k_s / rD}} \right. \\ & \left. - \frac{2k_0 e^{-q_k/RT} \cdot r D_0 e^{-q_D/RT} \cdot q_D / RT^2 \cdot L}{\tanh(h) \cosh^2(h) D^2 r^2 \sqrt{2k_s / rD}} \right) \end{aligned}$$

Es ist $\tanh(h) \cdot \cosh^2(h) = \sinh(h) \cdot \cosh(h)$

und $2 \sinh(h) \cdot \cosh(h) = \sinh 2(h)$

$$\frac{d \ln k_{ex}}{dT} = \left(\frac{q_k + q_D}{2} + \frac{(q_k - q_D) \sqrt{2k_s / rD} \cdot L}{\sinh 2 \sqrt{2k_s / rD} \cdot L} \right) \cdot \frac{1}{RT^2}$$

Multipliziert man diese Gleichung nun noch mit RT^2 , so ergibt sich für die experimentelle Aktivierungsenergie:

$$q_{ex} = \frac{q_k + q_D}{2} + \frac{(q_k - q_D) \sqrt{2k_s / rD} \cdot L}{\sinh 2 \sqrt{2k_s / rD} \cdot L} \quad (22)$$

Der Einfachheit halber schreiben wir für

$L \sqrt{2k_s / D'} = P$, wobei $D' = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{8 k_B T}{\pi m}}$ bedeutet.

k_B = Boltzmann-Konstante

Der Zusammenhang zwischen D' und dem Knudsen-Diffusionskoeffizienten D ist gegeben durch die Beziehung: $D' r = D$.

Gleichung (22) lautet dann:

$$q_{ex} = \frac{q_k + q_D}{2} + \frac{(q_k - q_D) \sqrt{\frac{1}{r} \cdot F}}{\sinh 2 \sqrt{\frac{1}{r} \cdot F}} \quad (23)$$

q_k = Aktivierungsenergie der Reaktion

q_D = Aktivierungsenergie der Diffusion

Wir wollen jetzt untersuchen, ob Gleichung (23) in unserem Meßbereich eine merkliche Abhängigkeit des q_{ex} von r liefert. Zu diesem Zweck suchen wir für eine Temperatur innerhalb des Meßbereiches einen Wert von F auf, der so bemessen ist, daß q_{ex} variabel ist. Durch Probieren findet man, daß $F = 5 \cdot 10^{-7}$ diese Bedingung erfüllt. Wir erhalten hiermit die in Tabelle 4 angegebene Abhängigkeit der Aktivierungsenergie vom Porenradius r im Bereich sehr enger Poren. Diese q_{ex} sind natürlich Neigungstangenten einer an sich gekrümmten Kurve bei der Temperatur, für die der angegebene Wert von F gilt.

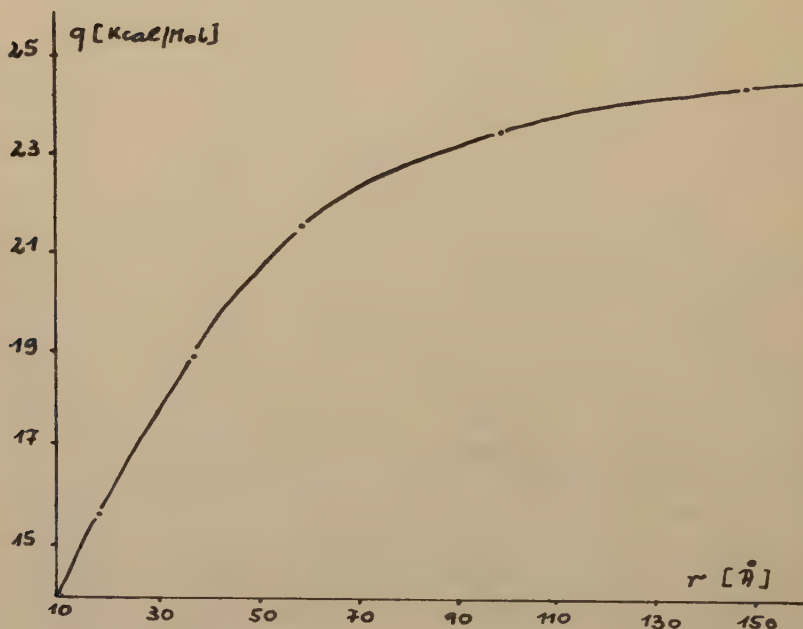
Tabelle 4

Abhängigkeit der Aktivierungsenergie vom Porenradius

r [cm]	$2 F \sqrt{1/r^2}$	$\sinh 2 F \sqrt{1/r^2}$	q_{ex}	q_k	q_D	F
$2 \cdot 10^{-7}$	5	74,2	15,7	25	5	$5 \cdot 10^{-7}$
$2,6 \cdot 10^{-7}$	3,84	23,3	16,5	"	"	"
$4 \cdot 10^{-7}$	2,5	6,05	19,1	"	"	"
$6 \cdot 10^{-7}$	1,67	2,56	21,5	"	"	"
$10 \cdot 10^{-7}$	1,0	1,175	23,5	"	"	"
$15 \cdot 10^{-7}$	0,66	0,708	24,45	"	"	"

Die Tatsache, daß die experimentelle Aktivierungsenergie mit wachsendem Porenradius zunimmt und sich einem Grenzwert nähert, bedeutet offenbar, daß in sehr engen Poren nicht die

Abb. 21 Abhängigkeit der Aktivierungsenergie
vom Porenradius



Reaktionsgeschwindigkeit, sondern die Diffusionsgeschwindigkeit der langsamste Vorgang ist und somit für den Wert der Aktivierungsenergie maßgebend ist, während bei Substanzen mit größeren Poren die Substratverarmung in den Poren keine wesentliche Rolle mehr zu spielen scheint, da in größeren Poren, wie bereits erwähnt, die mittlere freie Weglänge der Moleküle klein ist im Vergleich zum Porenradius und somit keine Knudsen-Diffusion mehr vorliegt, sondern Raumdifffusion.

Aus der Beziehung $F = \sqrt{2k_s/D'} \cdot L$ kann man bei bekanntem D' und L und der Annahme, daß $F = 5 \cdot 10^{-7}$ ist, k_s , die spezifische Geschwindigkeitskonstante pro Flächeneinheit, ausrechnen;

$$L = 1,9 \cdot 10^{-2} \text{ cm}$$

$$D' = 2/3 \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} = 2/3 \sqrt{\frac{8 \cdot 1,38004 \cdot 10^{-16} \cdot 6,0022 \cdot 10^{23} \cdot 500}{3,14 \cdot 74,5}}$$

$$D' = 2,52 \cdot 10^4$$

$$k_s = \frac{F^2 \cdot D'}{2 \cdot L^2} = \frac{25 \cdot 10^{-14} \cdot 2,52 \cdot 10^4}{2 \cdot (1,9 \cdot 10^{-2})^2}$$

$$k_s = 8,7 \cdot 10^{-6} [\text{cm/sec}]$$

Zu klären bleibt nun noch, ob der auf diese Weise für k_s errechnete Wert bei der Umrechnung auf die Dimension sec^{-1} einen vernünftigen Wert für k_{ex} ergibt.

Die experimentellen Geschwindigkeitskonstanten, gemessen in einer statischen Apparatur in einem Reaktionsgefäß von etwa einem Liter Inhalt, liegen in der Größenordnung von 10^{-3} sec^{-1} bis 10^{-6} sec^{-1} . Wir setzen voraus, daß die Empfindlichkeit der statischen Apparatur und die der dynamischen Apparatur in allen Fällen ungefähr gleich ist. Die Umrechnung der spezifischen Geschwindigkeitskonstanten pro Oberflächen-einheit in die experimentelle Geschwindigkeitskonstante erfolgt dann durch Multiplikation von k_s mit der Oberfläche des Katalysators und Division durch das Reaktionsvolumen. Dabei ist zu berücksichtigen, daß wegen der Porenverarmung nicht die ganze Oberfläche des Katalysators wirksam ist, sondern nur ein Bruchteil davon; der Nutzungsgrad ist kleiner als $1/3$, wenn man sich weit im Porendiffusionsgebiet befindet. Zieht man noch in Betracht, daß die Oberflächen der verwendeten Katalysatoren in der Größenordnung von $100 \text{ m}^2/\text{g}$ lagen und nur 400 mg Katalysator für eine Messung eingesetzt wurden, so kann man für den katalytisch wirksamen Anteil der Oberfläche etwa den Wert 10^5 cm^2 annehmen.

$$k_{\text{ex}} = \frac{k_s \cdot S}{V}$$

$\dot{S}$ = katalytisch wirksamer Anteil der Oberfläche
von 400 mg Katalysator

V = Reaktionsvolumen (1Liter)

$$k_{ex} = \frac{8,7 \cdot 10^{-6} \cdot 10^5}{1000} \frac{\text{cm} \cdot \text{cm}^2}{\text{sec} \cdot \text{cm}^3}$$

$$k_{ex} = 8,7 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$$

Für k_{ex} kommt ein Wert heraus, der in dem üblichen Bereich liegt, d.h. durch diese Abschätzung erhält man tatsächlich eine Geschwindigkeit, wie sie üblicherweise gemessen wird.

3. Die Thetaregel

Aus den bisherigen Betrachtungen geht hervor, daß für den Wert der Aktivierungsenergie durchaus nicht immer die elektronische Beschaffenheit oder die aktiven Zentren des Katalysators maßgebend sind, sondern daß dieser sehr oft von dem Zusammenspiel von Diffusion und Reaktion beeinflusst wird. Die aus den experimentellen Befunden (Tabelle 3) und theoretischen Berechnungen (Tabelle 4 und Abb. 21) ersichtliche Abhängigkeit der Aktivierungsenergie vom Porenradius zeigt, daß man an Katalysatoren gleicher chemischer Zusammensetzung aber unterschiedlichen Porensystems verschiedene Aktivierungsenergien mißt.

Der Befund, daß die Aktivierungsenergie mit wachsendem Porenradius zunimmt, steht im Einklang mit der Thetaregel²⁵⁾, derzufolge eine Zunahme der Aktivierungsenergie mit einer Zunahme des temperaturunabhängigen Faktors der ARRHENIUSschen Gleichung verbunden ist. Diese Regel besagt, daß es weder extrem gute noch extrem schlechte Katalysatoren gibt. Der Katalysator mit der kleinsten Aktivierungsenergie ist häufig deshalb nicht der beste, weil eine Abnahme der Aktivierungsenergie mit einer Abnahme des Häufigkeitsfaktors verbunden ist, der ein Maß für die Reaktionswahrscheinlichkeit darstellt. Andererseits wird eine durch eine Zunahme der

Aktivierungsenergie bedingte Verschlechterung des Katalysators durch eine Zunahme des Häufigkeitsfaktors wieder kompensiert. Nur, wenn der Häufigkeitsfaktor konstant bliebe, wäre immer der Katalysator mit der kleinsten Aktivierungsenergie der beste.

Um dies auch quantitativ zu prüfen, wurde anhand von Gleichung (18) k_{ex} für die verschiedenen r und D und schließlich mit Hilfe der logarithmierten ARRHENIUSschen Gleichung gemäß

$$\log A = \log k_{ex} + \frac{q \cdot 0,4343}{RT}$$

der Häufigkeitsfaktor A ausgerechnet.

In Tabelle 5 sind die entsprechenden Wertepaare zusammengestellt; Abb. 22 zeigt, daß eine lineare Beziehung zwischen q und $\log A$ besteht, die Thetaregel also erfüllt ist.

Tabelle 5

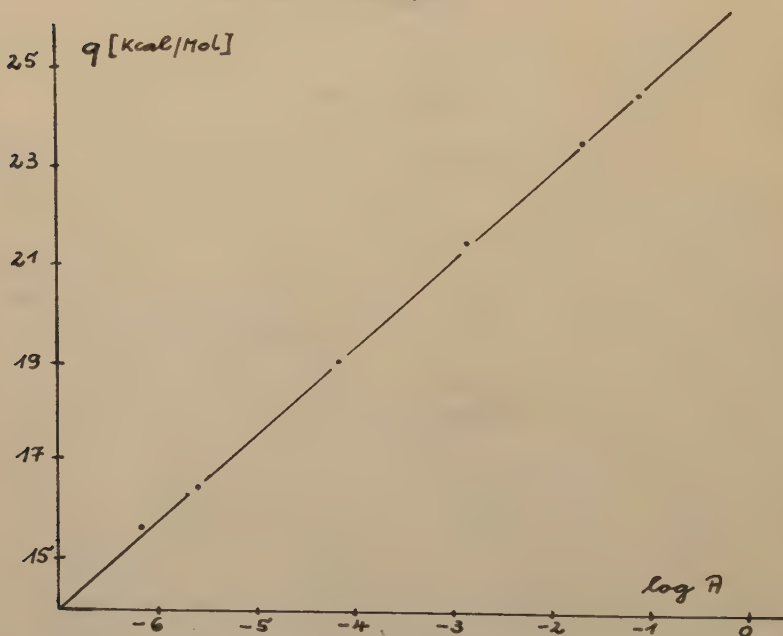
$r[\text{\AA}]$	$D \text{ cm}^2/\text{sec}$	$\tanh \sqrt{2k_s/rD} \cdot L$	k_{ex}	$q[\text{kcal/Mol}]$	$\log A$
20	$0,5 \cdot 10^{-2}$	0,986	$8,16 \cdot 10^{-14}$	15,7	- 6,2083
26	$0,65 \cdot 10^{-2}$	0,958	$13,37 \cdot 10^{-14}$	16,5	- 5,6338
40	$1,0 \cdot 10^{-2}$	0,848	$28,1 \cdot 10^{-14}$	19,1	- 4,183
60	$1,51 \cdot 10^{-2}$	0,682	$51,2 \cdot 10^{-14}$	21,5	- 2,8703
100	$2,52 \cdot 10^{-2}$	0,462	$96,0 \cdot 10^{-14}$	23,5	- 1,7277
150	$3,78 \cdot 10^{-2}$	0,318	$148,0 \cdot 10^{-14}$	24,5	- 1,0997

$$L = 1,9 \cdot 10^{-2} \text{ cm}, \quad k_s = 8,7 \cdot 10^{-6} \text{ cm/sec}$$

Wenn man sich nun vorstellt, daß im Falle größerer Poren die Substratmolekeln tiefer in das Poreninnere eindringen und auf diese Weise die innere Oberfläche besser ausnützen können,

so ist leicht einzusehen, daß mit zunehmendem Porenradius nicht nur die Aktivierungsenergie, sondern auch der Häufigkeitsfaktor größer werden muß.

Abb. 22 Thetaregel



Was die bisherigen Annahmen über die Bedeutung des Häufigkeitsfaktors anbetrifft, so sollte dieser der Zahl der aktiven Zentren proportional sein. Nach den Vorstellungen von F.H. CONSTABLE¹²⁾ sollte man die kleinste Aktivierungsenergie an einem Katalysator, der sehr wenige, aber dafür sehr energiereiche Zentren aufweist, erwarten, die größte Aktivierungsenergie hingegen sollte an einem Katalysator mit sehr vielen energiearmen Zentren auftreten.

Zu den vielen Möglichkeiten einer Erklärung der Thetaregel kommt nun auch noch die vorliegende. Die Thetaregel

steckt auch in dem Einfluß der Porenverarmung auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Die von G.-M. SCHWAB als "Diffusionskinetik" bezeichnete Erscheinung enthält also gleichzeitig auch die Thetaregel. Qualitativ kann man die Sache so ansehen, daß durch eine Vergrößerung der Poren der Nutzungsgrad zunimmt, und damit auch der Häufigkeitsfaktor.

Daß die Thetaregel aus den experimentellen Daten annähernd herauskommt, zeigt Tabelle 6 und Abb. 23.

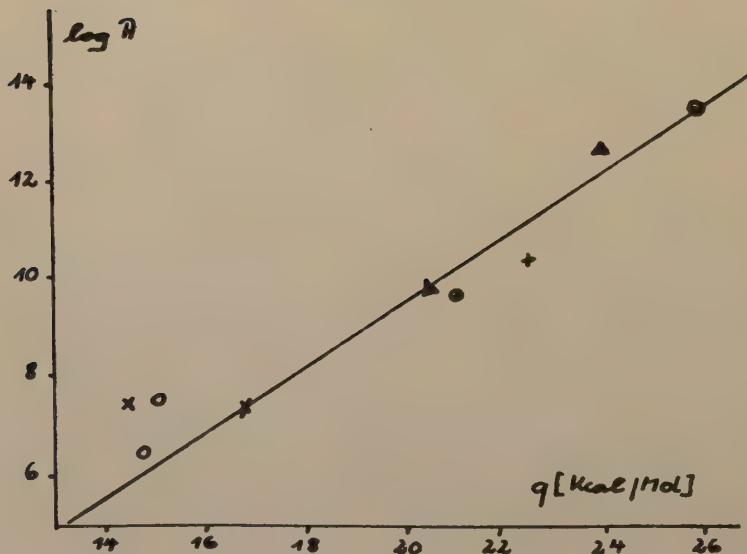
Der Befund, daß die an Gel A und Gel C gemessenen Aktivierungsenergien unabhängig vom Porenradius waren, kann am besten durch die Annahme gedeutet werden, daß für diese Substanzen ein anderes F maßgebend ist. Für $F \gg 10^{-6}$ oder $F \ll 10^{-8}$ wird q_{ex} unabhängig von r . Warum in diesem Falle F , und damit die spezifische Geschwindigkeitskonstante pro Oberflächeneinheit, einen anderen Wert hat, kann nicht erklärt werden.

Die Oberflächen der bei 400° , 500° und 600°C getemperten Nickelpulver konnten nach der von BRUNAUER, EMMETT und TELLER entwickelten Bestimmungsmethode nicht mehr gemessen werden, da sie zu klein waren; infolgedessen konnte auch der mittlere Porenradius nicht bestimmt werden. Es ist jedoch anzunehmen, daß mit zunehmender Sinterungstemperatur eine Abnahme der Oberfläche mit einer Zunahme des Porenradius verbunden ist.

Tabelle 6

	<u>q (kcal/Mol)</u>	<u>log A</u>
● Silikagel engporig	21	9,58
● Silikagel mittelporig	26	13,41
▲ TiO ₂ ungetempert	20,5	9,69
▲ TiO ₂ bei 800° getempert	24	12,64
○ Gel A	14,7	6,5
○ Gel C	15	7,5
× Nickel (600°)	22,5	10,2
× Nickel (500°)	16,7	7,34
× Nickel (400°)	14,4	7,4

Abb. 23 Thetaregel



4. Die Ameisensäuredehydratisierung und Isopropylchloridzer- setzung an dotierten Aluminiumoxyden

Die katalytische Wirkung von Halbleitern hängt im allgemeinen von ihrer elektronischen Fehlordnungskonzentration ab. Man unterscheidet Elektronenüberschußleiter (n-Leiter) und Elektronendefektleiter (p-Leiter). Die n-Typ-Halbleiter weisen sg. Donatorterme in der Nähe des Leitfähigkeitsbandes, die p-Leiter Akzeptortерme oberhalb des Valenzbandes auf. Durch Zufuhr geringer Energiebeträge werden im ersten Falle Elektronen von den Donatortermen in das Leitfähigkeitsband gehoben, im zuletzt genannten Falle entstehen im Valenzband durch Übergang von Elektronen auf die Akzeptortерme Lücken, die wie positive Ladungsträger den Strom transportieren können.

Der Elektronenleitungsmechanismus der oxydischen Halbleiter hängt mit ihrem nichtstöchiometrischen Aufbau zusammen. Häufig weisen die Kristalle einen Mangel an Sauerstoff auf, demzufolge sie entweder einen Überschuß an Kationen, die auf Zwischengitterplätzen eingebaut sind, oder Sauerstoffionen-Leerstellen besitzen.

Aluminiumoxyd ist unter normalen Bedingungen ein n-Typ-Halbleiter. Einbau von Oxyden höherwertiger Elemente bewirkt eine Verstärkung der n-Leitung. Das hängt damit zusammen, daß die höherwertigen Ionen als positive Substitutionsstörstellen eine höhere Gesamtkonzentration an Kationenladungen ergeben; deshalb muß, damit die Neutralität gewahrt bleibt, die Konzentration der Leitfähigkeitselektronen zunehmen. Zusatz von Oxyden niederwertiger Elemente hat eine Verschiebung in Richtung der p-Leitung zur Folge. Bei gleichem Sauerstoffgehalt des Gitters bildet sich eine relativ zur reinen Substanz verkleinerte Konzentration freier Elektronen im Leitungsband aus²⁷⁾.

Wenn der geschwindigkeitsbestimmende Schritt einer Reaktion mit der Aufnahme oder Abgabe von Elektronen durch den Katalysator verbunden ist, müssen Überschuß- bzw. Defektelektronen bei der Aktivierung des Substrates durch den Kata-

lysator eine wesentliche Rolle spielen. Die gemessene Aktivierungsenergie sollte bei einer Donatorreaktion, deren geschwindigkeitsbestimmender Schritt den Übergang von Elektronen vom Substrat zum Katalysator darstellt, mit zunehmender Elektronenkonzentration steigen, während sie bei einer Akzeptorreaktion, die dadurch gekennzeichnet ist, daß Elektronen vom Katalysator zum Substrat übergehen, abnehmen sollte.

Um festzustellen, ob die Aktivierungsenergie der Dehydratisierung von Ameisensäure von der elektronischen Fehlordnungskonzentration des Katalysators beeinflußt wird, haben wir Aluminiumoxyd einmal durch Zusatz geringer Mengen Li_2O nach p- und zum andern durch Einbau von TiO_2 nach verstärkter n-Leitung hin dotiert. Der Effekt, auf den die Untersuchungen ausgerichtet waren, trat nicht auf.

Es stellte sich heraus, daß die Aktivierungsenergie der Ameisensäuredehydratisierung an verschiedenen dotierten Aluminiumoxyden unabhängig von der Dotierung ist (Tabelle 3). Das bedeutet, daß für den Reaktionsablauf nicht die Lage des Fermi-Potentials, bzw. des elektrochemischen Potentials der Elektronenfehlordnungsstellen im halbleitenden Katalysator verantwortlich sein kann; es ist vielmehr naheliegend, anzunehmen, daß sich bei dieser Reaktion die an der Oberfläche des $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sitzenden Hydroxylgruppen katalytisch betätigen. γ -Aluminiumoxyd hat Spinellstruktur und enthält gewöhnlich einige Prozente Wasser. Nach J.H. de BOER und G.M.M. HOUBEN²⁸⁾ ist der Wasserstoff in Form von Protonen auf Kationenlücken im Gitter untergebracht.

In Analogie zum EUCKEN-WICKE-Mechanismus²⁹⁾ der Dehydratisierung von Alkoholen an oxydischen Kontakten kann man für die Wasserabspaltung aus Ameisensäure an Aluminiumoxyden in Abb. 24 skizzierten Zwischenzustand annehmen.

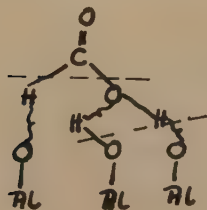


Abb. 24

Mechanismus der Wasserabspaltung aus Ameisensäure

Hiermach liefert eine OH-Gruppe des Kontaktes ein H-Atom zu der entsprechenden H_2O -Molekel, während gleichzeitig ein H-Atom der Ameisensäure mit einem benachbarten Sauerstoff des Kontaktes in Wechselwirkung tritt und dort eine neue OH-Gruppe bildet. Die Katalysatoroberfläche wirkt somit als Wasserstoffaustauschpartner. Die eigentliche reaktionsbeschleunigende Wirkung des Katalysators soll nach EUCKEN und WICKE darauf beruhen, daß die Atome im Adsorptionskomplex bereits weitgehend diejenige räumliche Anordnung eingenommen haben, die ihnen in den Reaktionsprodukten zukommt, sodaß für das Umspringen der Atome keine erheblichen räumlichen Verschiebungen der Atomschwerpunkte mehr nötig sind.

Es ist einzusehen, daß dieser Mechanismus unabhängig von der Elektronenkonzentration im Katalysator, also auch unabhängig von der Dotierung ist und nur von den oberflächlichen OH-Gruppen des Kontaktes abhängt, deren Wirkung auf einem durch das Prinzip der geringsten Strukturänderung gekennzeichneten Austauschmechanismus beruht.

Im Falle der Abspaltung von HCl aus Isopropylchlorid wurde durch eine Erhöhung der Konzentration der freien Elektronen durch Zugabe geringer Mengen TiO_2 eine Zunahme der Aktivierungsenergie, durch eine Erniedrigung der Elektronenkonzentration (Dotierung mit Li_2O)²⁶⁾ eine Abnahme der Aktivierungsenergie bewirkt. Nach K. HAUFFE sollte die auf einer schwachen n-Leitung beruhende gute katalytische Wirkung des γ - Al_2O_3 durch geringe Zusätze von TiO_2 erhöht und damit die Spaltungsgeschwindigkeit beschleunigt werden. Tatsächlich findet man, wenn man die katalytische Aktivität der verschiedenen dotierten Aluminiumoxyde betrachtet, daß das mit TiO_2 dotierte Aluminiumoxyd einen größeren Häufigkeitsfaktor bei ein und derselben Temperatur aufweist als das undotierte Al_2O_3 .

Daß die Aktivierungsenergie dieser Reaktion von der Elektronenkonzentration des Katalysators abhängen muß, kann man mit Hilfe des von H. NOLLER³³⁾ postulierten Mechanismus für die Abspaltung von HCl aus Alkylhalogeniden einsehen. Wie sich H. NOLLER die Wirkung des Katalysators vorstellt, geht aus

dem in Abb. 25 dargestellten Zwischenzustand hervor. Danach wird das Substrat durch den Katalysator polarisiert, derart, daß Elektronen vom H zum Cl hinübergezogen werden, wobei die Anhäufung der Ladung auf der C-C-Bindung dazu führen muß,

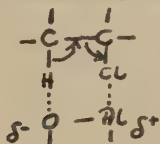


Abb. 25 Mechanismus der Abspaltung von HCl aus Alkylhalogeniden

daß dort die Doppelbindung schon vorgebildet wird. Der auf diese Weise entstehende Adsorptionskomplex ist umso energieärmer, die Bindung zwischen H und Cl umso stärker, je stärker die durch das elektrische Feld des Katalysators bewirkte Polarisation ist. Dotieren mit TiO_2 , gleichbedeutend mit einer Abnahme des elektrischen Feldes wegen Vergrößerung der Zahl der Al^{2+} , hat zur Folge, daß die Polarisation geringer wird, d.h. der aktivierte Komplex wird energiereicher, die Bindungsbeziehungen zwischen H und Cl schwächer und somit die zur Abspaltung von HCl aufzuwendende Aktivierungsenergie größer.

Dieser Mechanismus kann natürlich auch auf die Abspaltung von H_2O aus Ameisensäure angewandt werden.

VII. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden stofflich identische Katalysatoren verschiedenen Porengefüges auf ihre katalytische Aktivität hin untersucht. Es hat sich dabei gezeigt, daß im Bereiche sehr enger Poren eine Beziehung zwischen Aktivierungsenergie und Porenradius besteht, derart, daß die Aktivierungsenergie umso größer wird, je größer der mittlere Porenradius ist. Dieser Befund bestätigt die Vermutung, daß die katalytische Wirkung hochporöser Katalysatoren sehr stark von Diffusionseffekten beeinflusst wird. Die experimentellen Ergebnisse ließen sich mit Hilfe der von A. WHEELER, E.W. THIELE und G. DAMKÖHLER entwickelten Theorie über die Katalyse im Diffusionsgebiet deuten.

Es wurde eine Gleichung abgeleitet, welche die Beziehung zwischen Aktivierungsenergie und Porenradius wiedergibt.

Die Thetaregel, derzufolge eine Abnahme der Aktivierungsenergie mit einer Abnahme des temperaturunabhängigen Faktors der ARRHENIUSschen Gleichung verbunden ist, ist erfüllt. Sie folgt ohne weiteres aus der Substratverarmung in den Poren und Annahmen wie Änderung der Zahl der aktiven Zentren oder der Reaktionswahrscheinlichkeit erübrigen sich.

Ferner wurde festgestellt, daß sich der mittlere Porenradius bei der Dotierung nicht wesentlich ändert.

Die an mit Li_2O und TiO_2 dotierten Aluminiumoxyden gemessenen Aktivierungsenergien der Ameisensäuredehydratisierung waren unabhängig von der Dotierung. Dieser Befund wurde weniger auf elektronischer Grundlage gedeutet als durch die Annahme, daß das als Katalysator verwendete Al_2O_3 noch einige Prozente Wasser enthält und daß sich bei dem Dehydratisierungsprozeß die an der Oberfläche des Kontaktes sitzenden Hydroxylgruppen katalytisch betätigen.

Die Aktivierungsenergie der Abspaltung von Chlorwasserstoff aus Isopropylchlorid an dotierten Aluminiumoxyden zeigte eine Abhängigkeit von der Elektronenfehlordnungskonzentration des Halbleiters derart, daß die an mit TiO_2 dotiertem Aluminiumoxyd gemessene Aktivierungsenergie wesentlich größer, die an mit Li_2O dotiertem Al_2O_3 ermittelte etwas kleiner als die an reinem Al_2O_3 gemessene Aktivierungsenergie.

Die Ergebnisse liefern einen Anhaltspunkt dafür, in welcher Weise die Aktivität poröser Katalysatoren durch Diffusionseffekte beeinflußt werden kann. Die Aktivierungsenergie und deren Änderung an verschiedenen Katalysatoren, ermittelt aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten, sind wertlos, wenn man nicht angibt, welcher Teilvorgang (Diffusion oder Reaktion) die Geschwindigkeit bestimmt. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit, bei der Diskussion von Untersuchungsergebnissen an porösen Katalysatoren unbedingt auf den Poreneffekt Rücksicht zu nehmen.

Literaturverzeichnis

- | | |
|---|---|
| 1. G.-M. SCHWAB u. H. ZORN | Z. phys. Chem. B <u>32</u> (1936) 169 |
| 2. J. ZELDOWITSCH | Acta Physikochim. UdSSR <u>10</u> (1939)583 |
| 3. E.W. THIELE | Ind. Engng. Chem. <u>31</u> (1939) 916 |
| 4. G. DAMKÖHLER | Der Chemie-Ingenieur (Eucken-Jakob),
Bd. III, S. 430 |
| 5. C. WAGNER | Z. phys.Chem. Abt. A <u>193</u> (1944) 1 |
| 6. A. WHEELER | Advances in Catalysis III, S. 249 |
| 7. E. WICKE | Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges.
physik. Chem. <u>60</u> , 774 (1956) |
| 8. H. NOLLER u.A. HÄSSLER | J. Chim. physique, Physiko-Chim. biol.
<u>55</u> , 255 (1958) |
| 9. G.J. TSCHUFAROW und
Mitarbeiter | J. physik. Chem. <u>5</u> (1934) 936
C (1935) II, 1654 |
| 10. J.ADADUROW, O.W.GERNET | J. angew. Chem. <u>8</u> (1935) 606;
C 1936 II, 576 |
| 11. A. A. BALANDIN,
J. J. DRUSSOW | Z. physik. Chem. Abt. B <u>34</u> (1936) 96 |
| 12. F. H. CONSTABLE | Proc. Roy.Soc.(London)Ser.A 108
(1925) 355 |
| 13. I. LANGMUIR | J.A.C.S. <u>38</u> , 2221 (1916)
<u>40</u> , 1361 (1918) |
| 14. S.BRUNAUER, P.H. EMMETT | J.A.C.S. <u>57</u> , 1754 (1935) |
| 15. S.BRUNAUER, P.H. EMMETT,
E. TELLER | J. Amer. Soc. <u>60</u> , 309 (1938) |
| 16. S. BRUNAUER, P.H. EMMETT | J.A.C.S. <u>57</u> , 1754 (1935) |
| 17. S. BRUNAUER, P.H. EMMETT,
E. TELLER | J.A.C.S. <u>60</u> , 309 (1938) |
| 18. E.H. RIES jr. R.A. van
NORDSTRAND, W.E. KREGER | J.A.C.S. <u>69</u> , 39 (1947) |
| 19. W.G. FRANKENBURG | J.A.C.S. <u>66</u> ,1827(1944) |
| 20. H. MARHENKEL | Dissertation, München 1956 |
| 21. W. KÖHLER | Dissertation, München 1958 |
| 22. MEYER u. RONGE | Z. angew. Chem. <u>52</u> , 637 (1939) |
| 23. G.-M. SCHWAB u.
N. THEOPHILIDES | J. Phys. Chem. <u>50</u> , 427 (1946) |
| 24. G.-M.SCHWAB u.
E. SCHWAB-AGALLIDIS | Ber. dtsh.chem. Ges. <u>76</u> ,1228(1943) |
| 25. G.-M. SCHWAB u.E.CREMER | Z. phys. Chem. A <u>144</u> (1929) 243
B <u>5</u> (1929) 406 |

L e b e n s l a u f

Am 30. Dezember 1926 wurde ich in Katscher/Schlesien als Tochter des Landwirts Hans Hantke und seiner Ehefrau Elfriede, geb. Müller geboren.

Nach sechs Klassen Volksschule trat ich im Jahre 1939 in die zweite Klasse der Oberrealschule in Katscher ein, die ich bis zum Februar 1945 besuchte.

Nach der Evakuierung und dem Tode meines Vaters im Jahre 1945 verdiente ich meinen Lebensunterhalt bei einem Bauern in Unteralmsham/Obb. und danach als Hausangestellte in München.

Im Jahre 1946 war ich Schülerin der Lehrerbildungsanstalt in München-Pasing. Anschließend nahm ich von Mai 1947 bis Juni 1948 an einem Abiturientenlehrgang der Stadt München teil und legte im Juli 1948 die Reifeprüfung als Privatschülerin an der Oberrealschule an der Frühlingsstraße in München ab.

Im November 1948 begann ich mit dem Studium der Physik und Mathematik, im Mai 1949 mit dem Studium der Chemie an der Universität München, wo ich im Oktober 1952 die Diplomvorprüfung bestand. In dem darauf folgenden Jahr arbeitete ich als Werkstudentin beim Technischen Überwachungs-Verein in München, widmete mich dann wieder dem Chemiestudium und legte schließlich im Februar 1956 den mündlichen Teil der Diplomprüfung ab.

Seit dem Sommersemester 1956 war ich im Institut für physikalische Chemie unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. G.-M. Schwab mit der Durchführung der Diplomarbeit und der vorliegenden Dissertation beschäftigt.

Während meines ganzen Studiums war ich als Werkstudentin tätig.

